PCT/EP03/04056

BUNDESEPUBLIK DEUTSOLAND

103/04036

REC'D 2 9 SEP 2003

WIPO

PCT

## PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

102 17 624.8

Anmeldetag:

20. April 2002

Anmelder/inhaber:

Chemetall GmbH, Frankfurt am Main/DE

Bezeichnung:

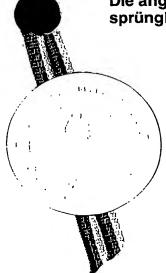
Gemisch zum Aufbringen eines polymeren korrosionsbeständigen verschleißarm umformbaren Überzugs und Verfahren zum Herstellen

dieses Überzugs

IPC:

C 09 D, C 08 K

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.



München, den 28. August 2003

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

0 (

Strong

**BEST AVAILABLE COPY** 

31. JUL. ZUVJ 7. VV

. 5

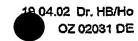
10

15

20

25

30



## Gemisch zum Aufbringen eines polymeren korrosionsbeständigen verschleißarm umformbaren Überzugs und Verfahren zum Herstellen dieses Überzugs

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Gemisch zum Aufbringen eines polymeren, korrosionsbeständigen, verschleißarm umformbaren und elektrisch leitfähigen Überzugs auf eine Unterlage, insbesondere eine metallische Unterlage wie z.B. ein Stahlblech, die gegebenenfalls vorher mit Zink oder einer Zink-haltigen Legierung überzogen und anschließend gegebenenfalls mit einer Vorbehandlung beschichtet wurde. Der Überzug soll insbesondere als Schweißprimer dienen.

Heute werden in Großserie Schweißprimer der 1. Generation im Automobilbau eingesetzt, die aus Gründen des Korrosionsschutzes chromhaltig sind, weil es bis heute sehr schwierig ist, im Korrosionsschutz gleichwertige und zugleich umweltfreundlichere Bestandteile anstelle von Chrom-haltigen Verbindungen einzusetzen. Die zum elektrischen Schweißen erforderliche elektrische Leitfähigkeit der etwa 2,5 bis 9 µm dicken polymeren Beschichtungen wird durch einen sehr hohen Gehalt an pulverigem metallischen Zink eingebettet in einer polymeren Matrix erworben. Aufgrund von Feuchtigkeit in jeder polymeren Beschichtung neigt jedoch metallisches Zink schnell zur Oxidation unter Bildung von weißen Ausblühungen (Weißrost). Durch die Oxidation des Zinkpulvers kann sich jedoch die korrosionsschützende Wirkung und die elektrische Leitfähigkeit des metallischen Zinks allmählich mit fortschreitender Weißrostbildung aufbrauchen. An die begrenzt korrosionsbeständigen Schweißprimer der ersten Generation werden auch bezüglich der elektrischen Schweißbarkeit nur gewisse Anforderungen gestellt: Es genügt, wenn von einem Schweißautomaten 600 Schweißpunkte durch zwei aufeinander liegende, beidseitig beschichtete Stahlbleche von etwa 0,5 bis 2,0 mm Dicke gesetzt werden können, bevor die Schweißelektroden neu bearbeitet oder ausgetauscht werden. Der Aufbau der Beschichtungen auf den Stahlblechen umfaßt dabei typischerweise zuerst eine Schicht von Zink oder einer Zinklegierung von etwa 2 bis 7,5 μm Dicke, darauf eine Vorbehandlungsschicht von etwa 0,01 bis 1,0 µm Dicke und schließlich eine Schweißprimerschicht von einer Dicke von deutlich unter 10 um Dicke. Es sind daher bei jeweils drei verschiedenen,

31. UUL. ZUUJ - 2. VV -

20

30

übereinander aufgebrachten, jeweils doppelseitigen Beschichtungen insgesamt 2 Bleche mit 12 Schichten bei jedem Schweißpunkt durchzukontaktieren.

An Schweißprimerbeschichtungen der 2. Generation werden für den Einsatz im Automobilbau jedoch weitaus höhere Anforderungen gerichtet: 1.) Die Korrosionsbeständigkeit eines Flansches aus zwei Blechen soll trotz Chromfreiheit etwa um den Faktor drei höher sein, da hier das erfolgreiche Durchstehen eines extrem aggressiven Korrosionschutz-Wechseltests nach VDA 621-415 mit 20 anstelle nur 10 Zyklen à jeweils einer Woche Dauer mit Salzsprühtests, Kondenswassertests und Rekondensieren ohne das Erscheinen von Rotrost gefordert wird. Über die Testdauer von 20 Wochen wirkt sich der Test progressiv stärker aus. 2.) Beim elektrischen Schweißen soll die mit einem Schweißautomaten erreichbare Zahl an Schweißpunkten entsprechend bei mindestens 1200 statt nur bei 600 liegen, bevor die Schweißelektroden ausgetauscht oder nachgearbeitet werden. 3.) Für die in immer stärkerem Ausmaß im Automobilbau genutzte Klebetechnik anstelle des Schweißens ist es erforderlich, daß die Anforderungen an die Haftfestigkeit zwischen Unterlage und Zink-haltiger Beschichtung, zwischen Vorbehandlungsschicht, zwischen und Zink-haltiger Beschichtung Schweißprimerschicht sowie zwischen Vorbehandlungsschicht und Schweißprimerschicht und Klebeschicht auch mindestens genau so hoch sind wie bei der 1. Generation der Schweißprimer, wobei die 1. Generation der Schweißprimer oft dünner aufgetragen wird (2,5 bis 3 µm, aber dann frei von elektrisch leitfähigen, harten Partikeln) als die absehbare 2. Generation der Schweißprimer aus Gründen der hohen Korrosionsanforderungen und mit der Schichtdicke auch die Haftfestigkeitsanforderungen wachsen. 4.) Außerdem wäre es vorteilhaft, wenn der Schweißprimer sich auch bei anderen Arten des Schweißens anstelle des Widerstandsschweißens hervorragend bewähren würde, da auch am Einsatz alternativer Schweißtechnik intensiv gearbeitet wird. Hierbei wird gehofft, daß mit der 2. Generation der Schweißprimer auch die arbeitsintensive und kostspielige Hohiraumversiegelung und ggf. auch die Nahtabdichtung entfallen kann.

20

30

Chemetall GmbH

04.02 Dr. HB/Ho OZ 02031 DE

3

Außerdem ist es erforderlich, daß mit Schweißprimer beschichtete Bleche, die im Automobilbau verarbeitet werden, problemlos umgeformt werden können. Hierbei ist insbesondere ein verschleißarmes Börtein, Umbörtein, Tiefziehen oder/und Verpressen in großen Pressen erforderlich, bei dem das entsprechende Werkzeug nicht zu stark und zu schnell abgearbeitet wird und die Schweißprimerbeschichtung nicht zerstört, abgetragen, abgerissen oder ernsthaft beschädigt wird. Das betrifft insbesondere die in einer organischen Mätrix eingebundenen anorganischen Anteile im Schweißprimer.

Die Publikationen des Standes der Technik zu elektrisch leitfähigen, mindestens ein Harz enthaltenden und gegebenenfalls schweißbaren Beschichtungen beschreiben oft den Einsatz von Graphit, Ruß, Aluminium, Nickel, Zink oder/und Ferrolegierungen wie z.B. Eisenphosphiden auf Basis von Gemischen aus FeP, Fe<sub>2</sub>P und offenbar nicht vermeidbaren Verunreinigungen. Üblicherweise wird bei den Eisenphosphiden von Ferrophos®-Pulvern der Occidental Chemical Corp. (=OxyChem, vormals Hooker Chem, and Plastics Corp.) ausgegangen, bei denen die Qualitäten HRS 2132 bzw. HRS 3095 eine mittlere Partikelgröße von 3,3 µm bzw. 2,8 µm nach Herstellerangaben aufweisen, aber einen erheblichen Anteil Überkom enthalten, der an dem Partikelgrößendurchgangswert de von 16 µm bzw. 12 µm erkennbar ist. Alle der Anmelderin bekannten Publikationen, die Eisenphosphid als Zusatz für Beschichtungsgemische benennen, gehen von diesen Ferrophos®-Pulvern aus. Diese Pulverqualitäten werden offensichtlich bei allen diesen Publikationen ungemahlen eingesetzt, denn Mahlungen werden bestenfalls in einem Gemisch aus mindestens drei Komponenten vorgenommen, wobei oft das Untermischen im Vordergrund steht, aber die Korngrößen kaum oder gar nicht verringert werden sollten. Die Mahlungen für die Herstellung von Lacken und ähnlichen Beschichtungen sind bekanntermaßen oft nur Mischverfahren oder vergleichsweise schwache Mahlungen, zumal sie meistens in einer organischen Eisenphosphidgehalt Suspension mit einem vergleichsweise geringen vorgenommen werden. Da Eisenphosphide hart und spröde sind, erfordem sie eine kräftige Mahlung ohne Anwesenheit jeglicher oder in Anwesenheit von möglichst wenigen, die Mahlwirkung beeinträchtigenden Substanzen. Außerdem ist die Mahlung von feinteiligen Phosphiden nicht ungefährlich.

US 6,008,462 lehrt flüssige Beschichtungszusammensetzungen für schweißbare, Seewasser-feste Primer mit einem Gehalt an metallischen Eisenpartikeln. In der Beschreibungseinleitung dieser Patentschrift werden Probleme beschrieben, die bei der Verwendung von Eisenphosphiden in Primerbeschichtungen auftreten und die ähnlich auch in US 5,260,120 angeführt werden: Hierzu gehören die außerordentlich abrasive Wirkung der Eisenphosphidpartikel bei Werkzeugen und der hohe Reibungskoeffizient derartiger Beschichtungen. Diese Probleme werden in diesen Publikationen gelöst, indem Eisenpartikel anstelle von Eisenphosphidpartikeln in der Primerbeschichtung eingesetzt werden oder indem zusätzlich auf die Eisenphosphidpartikel enthaltende Beschichtung ein dünner polymerer Topcoat aufgebracht wird, der die Schweißbarkeit der derart beschichteten Bleche nicht zu sehr beeinträchtigen soll.

1

10

15

20

30

US 4,889,773 beschreibt Elektroden zum Widerstandsschweißen, die eine Beschichtung aus Binder und mindestens einem Phosphid, vorzugsweise auf Basis von Eisenphosphiden. Diese Beschichtung zielt nicht auf die hohen Anforderungen von Schweißprimer-Beschichtungen.

US 4,110,117 lehrt Zink, aliphatische Polyolsilicate und teilweise auch Eisenphosphid enthaltende Beschichtungszusammensetzungen,

US 4,011,088 schützt rein anorganische Beschichtungen auf Basis von Eisenphosphid- oder/und Nickelphosphidpartikeln, die in wasserlöslichem Silicatbinder eingebettet sind.

WO 96/29372 betrifft Zusammensetzungen, die neben Bindeharz Zink, Graphit und ggf. weitere Komponenten wie z.B. Eisenphosphid enthalten.



Bei der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchung von Schweißprimer-Beschichtungen auf metallischen Substraten, bei denen die Schweißprimer-Beschichtung weniger als 9 µm haben soll, ist es aufgefallen, daß Eisenphosphid-Überkom nicht nur zu einer inhomogen erscheinenden Beschichtung führt, sondern auch störende, hoch aus der Beschichtung herausragende Spitzen bildet und beim Umformen zu starkem Verschleiß Anlaß gibt. Erste Umformversuche unter Einsatz von ungemahlen zugesetzten Eisenphosphid-Pulverqualitäten zeigten einen

J1. UUL. 4VUJ

10

15

20

30

erheblichen Abrieb und eine mangelnde Eignung zum Umformen in der Serienfertigung.

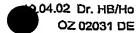
Es bestand daher die Aufgabe, Beschichtungen vorzuschlagen, die für die verschleißarme Umformung z.B. von Stahlblechen, wie sie beispielsweise in der Automobilindustrie verarbeitet werden, in der Serienfertigung geeignet sind. Diese Beschichtungen sollen trotz der ein- oder sogar beidseitigen Beschichtung z.B. 1.) mit Zink oder einer Zink-haltigen Legierung, 2.) mit einer dünnen Vorbehandlungsschicht, die einen Korrosionsschutz sowie einen Haftgrund für den nachfolgenden Primer darstellt, und 3.) mit einer 0,5 bis 10 μm dicken Schweißprimer-Beschichtung ausreichend elektrisch leitfähig sein, um gut schweißbar zu sein. Das Verfahren zum Herstellen der Schweißprimer-Beschichtung soll außerdem möglichst einfach, serientauglich und kostengünstig sein.

Die Aufgabe wird gelöst mit einem Gemisch zum Aufbringen eines polymeren, korrosionsbeständigen, verschleißarm umformbaren und elektrisch leitfähigen Überzugs auf eine Unterlage, insbesondere auf eine metallische Unterlage wie z.B. ein Stahlblech, wobei die Unterlage gegebenenfalls z.B. mit mindestens einer Zinkschicht oder/und einer Zink-haltigen Legierungsschicht oder/und mindestens einer Vorbehandlungschicht vorbeschichtet sein kann, wobei das Gemisch neben mindestens einer Substanz A in Form von elektrisch leitfähigen, harten Partikeln mindestens eine Substanz B in Form von sehr weichen oder weichen, anorganischen, gleitfähigen, elektrisch leitfähigen oder halbleitenden Partikeln wie z.B. Graphit oder/und mindestens eine Substanz C in Form von metallischen, weichen oder harten, elektrisch leitfähigen oder halbleitenden Partikeln oder/und Ruß sowie mindestens ein Bindemittel und jeweils mindestens einen Vernetzer oder/und einen Photoinitiator sowie gegebenenfalls auch jeweils mindestens eine nachvemetzende Verbindung, ein Additiv, nicht Partikelform vorliegenden Korrosionsschutzpigment D, einen in Korrosionsinhibitor, ein organisches Lösemittel oder/und Wasser enthält, wobei A, B und C wasserunlösliche oder schwer wasserlösliche Pigmente sind, wobei die Summe der Gewichtsanteile der anorganischen, gleitfähigen Partikel B und der

20

30

6



metallischen Partikel oder/und Ruß C 0,25 bis 95 % der Gewichtsanteile an wasserunlöslicher bzw. schwer wasserlöslicher Pigmentierung  $\Sigma$  (A + B + C) ausmacht und wobei die Größe der elektrisch leitfähigen, harten Partikel A bezogen auf den Durchgangswert d<sub>99</sub> gemessen mit einem Mastersizer vom Typ S der Fa. Malvern Instruments weniger als 10  $\mu$ m beträgt. Basis ist eine Präparation der Suspension, wie sie bei den Beispielen und Vergleichsbeispielen beschrieben wird.

Die Unterlage kann insbesondere eine aus Stahl, aus Edelstahl, aus mindestens einer Aluminium- oder/und Magnesiumlegierung sein, wobei es sich um Bleche, Platten, Stangen bzw. kompliziert geformte Teile oder bereits gefügte Komponenten handeln kann. Vorzugsweise handelt es sich um Bleche aus einer Aluminiumlegierung oder Stahl.

Der Überzug kann in beliebigem Umfang auf die Unterlage aufgebracht werden, z.B. nur auf eine oder auf beide Seiten z.B. eines Bleches, gegebenenfalls einschließlich mindestens einer Kante oder aber nur in bestimmter Breite oder in bestimmtem Muster, so daß z.B. Randbereiche hiermit unbeschichtet bleiben können.

Die elektrisch leitfähigen, harten Partikel A sind wasserunlöslich oder schwer wasserlöslich. Sie dienen unter anderem als Barrierepartikel, ohne selber besonders korrosionsbeständig sein zu müssen. Dennoch ist es bevorzugt, daß die Partikel A chemisch etwas stabiler oder/und stärker korrosionsbeständig sind, insbesondere gegenüber Wasser und schwach basischen Medien.

Die elektrisch leitfähigen, harten Partikel A sind insbesondere ausgewählt aus solchen auf Basis von Borid, Carbid, Oxid, Phosphid, Phosphat, Silicat oder/und Silicid. Sie sind vorzugsweise derartige Verbindungen auf Basis von Aluminium, Chrom, Eisen, Kalzium, Magnesium, Mangan, Nickel, Kobalt, Kupfer, Lanthan, Lanthanid, Molybdän, Niob, Tantal, Titan, Vanadium, Wolfram, Yttrium, Zink, Zinn oder/und Zirkonium. Ihre elektrische Leitfähigkeit kann gegebenenfalls wesentlich auf einem besonderen Dotierungszusatz oder/und Gehalt an einer weiteren, besser elektrisch leitfähigen Phase oder/und an einer besser elektrisch leitfähigen Beschichtung beruhen. Besonders bevorzugte Substanzen sind Eisenphosphat,



J1. 00L. 2003 7.02

5

10

15

20

25

30

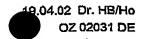
.04.02 Dr. HB/Ho **OZ 02031 DE** 

7

Manganphosphat, Nickelphosphat, Zinkphosphat oder/und weitere Phosphate auf Basis von Aluminium, Eisen, Kupfer, Mangan, Nickel, Zink oder/und weiteren Übergangsmetallen, Phosphide auf Basis von Eisen, Mangan, Molybdän, Nickel, Titan, Zirkonium oder/und gegebenenfalls weiteren Übergangsmetallen, Boride auf Basis von Titan oder/und anderen Übergangsmetallen, Carbide erhöhter elektrischer Leitfähigkeit wie z.B. Siliciumcarbid mit besonders hoher elektrischer Leitfähigkeitbzw. Silicide wie z.B. auf Basis von Molybdän oder/und anderen Übergangsmetallen.

Besonders bevorzugt sind hierbei Oxide hoher elektrischer Leitfähigkeit, insbesondere Oxide mit einer Strukturchemie auf Basis von mindestens einem Spinell wie z.B. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> oder (Cu,Fe,Mn,Ni,Ti,Zn)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, auf Basis von mindestens einem Oxid mit einem unterstöchiometrischen Sauerstoffgehalt und von vergleichsweise hoher elektrischer Leitfähigkeit wie z.B. SnO<sub>2-x</sub> oder TiO<sub>2-x</sub> mit x z.B. im Bereich von 0,02 bis 0,25 bzw. auf Basis von mindestens einem Phosphid, das insbesondere durch Wasser und verdünnte Säuren nur wenig oder nicht angegriffen werden kann und eine höhere elektrische Leitfähigkeit aufweist. Der Graphit ist vorzugsweise mikrokristallin und weist insbesondere mehr als 97,0 Gew.-% C auf.

Bei dem erfindungsgemäßen Gemisch können die elektrisch leitfählgen, harten Partikel A Substanzen auf Basis von Verbindungen bzw. Gemischen von Verbindungen mit oder von Spinellen wie z.B. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> oder/und weiteren Substanzen auf Basis von Boriden, Carbiden, Oxiden, Phosphaten, Phosphiden, Silicaten, Siliciden insbesondere von Übergangsmetallen bzw. elektrisch leitfähig beschichteten Partikeln oder/und deren Mischung bzw. deren gemeinsamer Verbindung, und gegebenenfalls weitere metallische Partikel oder/und Ruß C enthalten ausgewählt aus Aluminium, Eisen, Kobalt, Kupfer, Molybdän, Nickel, Niob, Silber, Tantal, Titan, Vanadium, Wolfram, Zink, Zinn, Aluminium-, Eisen-, Kobalt-, Kupfer-, Molybdän-, Nickel-, Niob-, Silber-, Tantal-, Titan-, Vanadium-, Wolfram-, Zink- oder/und Zinn-haltigen Legierungen, insbesondere Oxide im wesentlichen auf Basis von Spinellen vorzugsweise von Aluminium, Chrom, Eisen, Kobalt, Kupfer, Magnesium, Mangan, Nickel, Vanadium,



Titan oder/und Zink oder/und im wesentlichen auf Basis von elektrisch leitfähigen Oxiden mit unterstöchlometrischem Sauerstoffgehalt wie z.B. TiO<sub>1,95</sub>, oder/und insbesondere Phosphide im wesentlichen auf Basis von Aluminium, Eisen, Kobalt, Kupfer, Mangan, Molybdän, Nickel, Niob, Tantal, Titan, Vanadium, Wolfram, Zink oder/und Zinn, insbesondere auf Basis von Phosphiden, vorzugsweise auf Basis von Eisen-, Mangan-, Nickel- oder/und Zinn-haltigen Phosphiden. Als elektrisch leitfähig beschichtete Partikel sind insbesondere solche geeignet, die eine elektrische Leitfähigkeit von mindestens von metallischem Zink aufweisen, insbesondere mit Graphit, Ruß, einer sonstigen Kohlenstoffart, elektrisch leitfähigem Metall, Eisenoxid, Antimon- oder/und Zinnverbindung(en) beschichtete Partikel.



10

15

20

Bei dem erfindungsgemäßen Gemisch kann die Summe der Gewichtsanteile der anorganischen, gleitfähigen Partikel B und der metallischen Partikel oder/und Ruß C vorzugsweise 0,8 bis 98 % der Gewichtsanteile an wasserunlöslicher bzw. schwer wasserlöslicher Pigmentierung Σ (A + B + C) ausmachen, besonders bevorzugt mindestens 1,5 % bzw. mindestens 4,5 %, ganz besonders bevorzugt mindestens 8 % bzw. mindestens 14 %, insbesondere mindestens 26 % bzw. besonders bevorzugt höchstens 96 % bzw. höchstens 90 %, ganz besonders bevorzugt höchstens 84 % bzw. höchstens 78 %, insbesondere höchstens 66 %. Andererseits kann es bei einer anderen grundsätzlichen Art der Ausgestaltung der Kombination der verschiedenen Partikeltypen auch vorteilhaft sein, wenn die Summe der Gewichtsanteile der anorganischen, gleitfähigen Partikel B und der metallischen Partikel oder/und Ruß C vorzugsweise 0,8 bis 98 % der Gewichtsanteile an wasserunlöslicher bzw. schwer wasserlöslicher Pigmentierung Σ (A + B + C) höchstens 50 % ausmacht, vorzugsweise höchstens 44 %, besonders bevorzugt höchstens 36 % bzw. höchstens 28 %, ganz besonders bevorzugt höchstens 22 % bzw. höchstens 16 %, insbesondere höchstens 12 %. Je geringer der Anteil der elektrisch leitfähigen, harten Partikel A im Gemisch ist, desto eher ist es bevorzugt, besser elektrisch leitfähige Partikel A einzusetzen.

,

30

Bei dem erfindungsgemäßen Gemisch können vorzugsweise mindestens 30 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 45 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 60

30

Gew.-%, insbesondere mindestens 75 Gew.-%, vor allem mindestens 90 Gew.-% der elektrisch leitfähigen, harten Partikel A Oxide oder/und Phosphide im wesentlichen auf Basis von Aluminium, Eisen, Kobalt, Kupfer, Mangan, Molybdän, Nickel, Niob, Tantal, Titan, Vanadium, Wolfram, Zink oder/und Zinn sein, einschließlich unterstöchiometrisch Sauerstoff enthaltenden Oxiden mit erhöhter elektrischer Leitfähigkeit, insbesondere Oxide oder/und Phosphide auf Basis von Eisen-, Mangan-, Nickel- oder/und Zink-haltigen Verbindungen bzw. deren Gernische.

Vorzugsweise beträgt der Anteil der elektrisch leitfähigen, harten Partikel A auf Basis von Borid, Carbid, Phosphat, Silicat und Silicid nicht mehr als 60 Gew.-% aller elektrisch leitfähigen, harten Partikel A, besonders bevorzugt nicht mehr als 45 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 30 Gew.-%, insbesondere nicht mehr als 15 Gew.-%. Jedoch kann es bevorzugt sein, den Anteil an Eisenoxidpigment, insbesondere wie es in der Lackindustrie bekannt ist, auf Gehalte von bis zu 20 Gew.-%, besonders bevorzugt auf bis zu 10 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt auf bis zu 5 Gew.-%, insbesondere gar keine solchen Pigmentgehalt, einzustellen.

Die mindestens eine Substanz oder mindestens eine von mehreren Substanzen aus der Kategorie der elektrisch leitfähigen, harten Partikel A weist im massiven Zustand bei Raumtemperatur vorzugsweise einen elektrischen Widerstand von höchstens 100 Ω•cm, besonders bevorzugt von höchstens 50 Ω•cm, ganz besonders bevorzugt von höchstens 5 Ω•cm auf, insbesondere einen elektrischen Widerstand nicht größer als der von handelsüblichem pulverigen metallischen Zink, vor allem einen elektrischen Widerstand nicht größer als der von handelsüblichen Eisenphosphidgemischen auf Basis FeP und Fe₂P einschließlich Verunreinigungen.

Die mindestens eine Substanz oder mindestens eine von mehreren Substanzen aus der Kategorie der elektrisch leitfähigen, harten Partikel A weist eingebettet als feine Partikel verteilt in einer polymeren Matrix auf Basis von Epoxid im Gewichtsverhältnis Partikel A: Polymer von 90: 10 als Preßling von ca. 25 mm Durchmesser und von 3 mm Höhe bei Raumtemperatur vorzugsweise einen

20

elektrischen Durchgangswiderstand von höchstens 200 Ω•cm, besonders bevorzugt von höchstens 100 Ω•cm, ganz besonders bevorzugt von höchstens 25 Ω•cm auf, Insbesondere einen elektrischen Widerstand nicht größer als der bei Verwendung von handelsüblichem pulverigen metallischen Zink anstelle von Partikeln A, vor allem einen elektrischen Widerstand nicht größer als der von handelsüblichen Eisenphosphidgemischen auf Basis FeP und Fe₂P einschließlich Verunreinigungen als Partikel A.

Die elektrisch leitfähigen, harten Partikel A brauchen jedoch keine hochwertigen Gleiteigenschaften aufzuweisen. Sie zeigen vorzugsweise eine Härte nach Moh's gemessen an großen Kristallen oder kompakten Komponenten von mindestens 3, vorzugsweise von mindestens 4 oder mindestens 4,5, besonders bevorzugt von mindestens 5, insbesondere von mindestens 5,5.

Bei allen Partikelgrößenbestimmungen ab 0,3 µm mittlerer Partikelgröße ist von Verteilungen gemessen mit einem Mastersizer vom Typ S der Fa. Malvem Instruments auszugehen. Die Suspension mit den zu messenden Partikeln wurde hierbei entsprechend den Angaben in den Beispielen und Vergleichsbeispielen vorbereitet. Bei Bestimmungen unter 0,3 µm mittlerer Größe sind bevorzugt Messungen bzw. Auswertungen an Fotos heranzuziehen, die mit einem Rasterelektronenmikroskop an auf einem Träger gut verteilten Teilchen gewonnen werden. Hierbei sollen die Partikel bei stärker als Agglomerate erkennbaren Anlagerungen getrennt als viele Einzelteilchen und nicht als einzelne Agglomerate gezählt und mindestens 400 Partikel berücksichtigt werden, um näherungsweise Verteilungen ermitteln zu können.

Vorzugsweise beträgt der Durchgangswert  $d_{99}$  der elektrisch leitfähigen, harten Partikel A nicht mehr als 8 µm, besonders bevorzugt nicht mehr als 7 µm, ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 6 µm, vor allem nicht mehr als 5 µm. Vorteilhafterweise liegt der Durchgangswert  $d_{99}$  der elektrisch leitfähigen, harten Partikel A im Bereich von 0,5 bis 6,5 µm, besonders bevorzugt im Bereich von mindestens 1,5 µm bzw. bis zu 5,5 µm, ganz besonders bevorzugt im Bereich von

0.04.02 Dr. HB/Ho OZ 02031 DE

11

mindestens 2,0 µm bzw. bis zu 4,5 µm, vor allem im Bereich von mindestens 2,5 µm bzw. bis zu 4,0 µm.

Bei dem erfindungsgemäßen Gemisch kann die Mischung aus allen Arten von elektrisch leitfähigen, harten Partikeln A insbesondere eine mittlere Partikelgröße d<sub>50</sub> von nicht mehr als 2,6 µm oder nicht mehr als 2,2 µm oder/und im Bereich von 0,1 bis 2,5 µm aufweisen, ganz besonders im Bereich von 0,2 bis 2 µm. Vorzugsweise liegt sie in einem Bereich bis 1,8 µm, besonders bevorzugt in einem Bereich bis 1,6 µm, ganz besonders bevorzugt in einem Bereich bis 1,4 µm bzw. vorzugsweise in einem Bereich von mindestens 0,5 µm. Als Teilchenform der elektrisch leitfähigen Partikel sind Plättchen oder linealförmige Partikel bevorzugt, aber auch im wesentlich isometrisch geformte Partikel können vorteilhaft sein.



10

15

20

30

Vorteilhafterweise beträgt die Größe der elektrisch leitfähigen, harten Partikel A bezogen auf den Durchgangswert d<sub>10</sub> nicht mehr als 1,5 µm, insbesondere nicht mehr als 1,2 µm, ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 0,8 µm.

Bei dem erfindungsgemäßen Gemisch kann die Mischung aus allen Arten von elektrisch vorzugsweise leitfähigen, harten Partikeln Α eine Partikelgrößenverteilung aufweisen, bei der der Durchgangswert des zum Durchgangswert d<sub>10</sub> höchstens den Faktor 12 aufweist. Dieser Faktor beträgt insbesondere höchstens den Faktor 11, besonders bevorzugt von höchstens 10, ganz besonders bevorzugt von höchstens 9, vor allem von höchstens 8.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die elektrisch leitfähigen, harten Partikel A vorzugsweise allein für sich vermahlen. Das Vermahlen kann hierbei für jede Partikelart A getrennt oder in Teilgemischen oder in einer Gesamtmischung aus allen Arten von Partikeln A erfolgen. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann beim Mahlen der elektrisch leitfähigen, harten Partikel A vorwiegend das Überkom zerkleinert werden, so daß eine engere Partikelgrößenverteilung entsteht. Eine steile Partikelgrößenverteilung der harten Pulver A, die einen hohen Anteil der Pigmentierung ausmachen, trägt wesentlich ZU einer gleichmäßigen Partikelverteilung innerhalb der fertigen Beschichtung bei. Besonders vorteilhaft ist es, wenn durch das Mahlen der elektrisch leitfähigen, harten Partikel A eine engere

15

20

30

Chemetall GmbH

12

Partikelgrößenverteilung eingestellt wird, insbesondere dann, wenn die feinsten Teilchen kaum zerkleinert werden oder wenn das Pulver hierbei nicht zu Staub vermahlen wird. Besonders bevorzugt ist es, nur bei den Partikelarten der elektrisch leitfähigen, harten Partikel A die Partikelgrößenverteilung auf eine engere Verteilung durch Mahlen einzustellen, bei denen die mittlere Partikelgröße größer als 1 µm, ganz besonders bevorzugt größer als 2 µm ist. Falls ein Gemisch aus verschiedenen elektrisch leitfähigen, harten Partikeln A vorliegen sollte, kann es von Interesse sein, entweder nur das Gemisch oder/und die einzelnen Partikelgualitäten getrennt zu mahlen. Die Mahlung dieser Partikel oder dieses Partikelgemisches A ist vorzugsweise besonders stark, insbesondere unter Einsatz von speziellen Mahlaggregaten. Hierbei kann es von Interesse sein, ein Mahlaggregat auszuwählen, das in der Lackindustrie normalerweise nicht eingesetzt wird, weil in der Lackindustrie meistens nur relativ schwach, nämlich üblicherweise nur ein Gemisch aus weichen oder/und harten Stoffen bzw. ein Gemisch aus polymeren oder/und anorganischen Stoffen, die nicht unbedingt in Partikelform vorliegen, gemahlen wird und die Mahlbedingungen für harte Partikel schon von daher relativ schwach sind.

Falls mehr als jeweils eine Pulverqualität pro Pigmentkategorie insbesondere bei Pigment A, bei einem harten Pigment C oder/und bei einem Pigment D vorliegen sollte, weist die einzelne Pulverqualität vorzugsweise eine mittlere Partikelgröße auf, die etwa in der Größenordnung der mittleren Partikelgröße  $d_{50}$  des bzw. aller Arten des Pigments A liegt ( $d_{50} \pm 1~\mu m$ ) oder geringfügig kleiner ist (bis  $d_{50} - 1~\mu m$ ). Vorzugsweise weist das ggf. vorhandene mindestens eine Korrosionsschutzpigment D eine mittlere Partikelgröße auf, die ebenfalls etwa in der Größe der mittleren Partikelgröße  $d_{50}$  des Pigments A ( $d_{50} \pm 1~\mu m$ ) oder geringfügig darunter liegt (bis  $d_{50} - 1~\mu m$ ). Auch diese Eigenschaften können wesentlich zur Einstellung einer gleichmäßigen Partikelverteilung innerhalb der fertigen Beschichtung beitragen.

Bei dem erfindungsgemäßen Gemisch kann vorzugsweise der Anteil an elektrisch leitfähigen, harten Partikeln A im Gemisch 10 bis 80 Gew.-% oder/und der Anteil an gleitfähigen, sehr weichen oder weichen Partikeln B im Gemisch 0,1 bis 16 Gew.-%

jeweils bezogen auf das Gewicht des Feststoffs im Naßlack (alle Feststoffe = 100 Gew.-%) betragen. Vorzugsweise beträgt der Anteil an elektrisch leitfähigen, harten Partikeln A hierbei mindestens 12 Gew.-% bzw. höchstens 70 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des Feststoffs im Naßlack, besonders bevorzugt mindestens 15 Gew.-% bzw. höchstens 65 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 20 Gew.-% bzw. höchstens 60 Gew.-%. Bei einem hohen Anteil an elektrisch leitfähigen, harten Partikeln A im Gemisch wird ein härterer, festerer, elektrisch leitfähiger und meistens auch chemisch stabilerer Überzug erreicht, während mit einem niedrigen Anteil an elektrisch leitfähigen, harten Partikeln A im Gemisch eher ein weicherer, weniger fester, u.U. schwächer elektrisch leitfähiger Überzug erzielt wird.

10

20

30

Vorzugsweise beträgt der Anteil an gleitfähigen, sehr weichen oder weichen Partikeln B hierbei mindestens 0,2 Gew.-% bzw. höchstens 12 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des Feststoffs im Naßlack, besonders bevorzugt mindestens 0,3 Gew.-% bzw. höchstens 8 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 0,5 Gew.-% bzw. höchstens 6 Gew.-%. Vorzugsweise beträgt der Gehalt an Sulfiden, Seleniden und Telluriden im Gemisch nicht mehr als 5 Gew.-% bzw. besonders bevorzugt nicht mehr als 3,5 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 2,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Feststoffs im Naßlack. Falls diese Substanzen weniger korrosionsbeständig sein sollten, sollte ihr Gehalt nicht zu hoch sein. Bei einem hohen Anteil an gleitfähigen, sehr weichen oder weichen Partikeln B im Gemisch wird ein sehr gut gleitfähiger, flexibler, weicherer Überzug gebildet, während mit einem besonders niedrigen Anteil an gleitfähigen, sehr weichen oder weichen Partikeln B im Gemisch ein härterer, festerer und meistens besser elektrisch leitfähiger Überzug eingestellt wird.

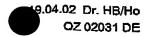


Die anorganischen, gleitfählgen Partikel B sind vorzugsweise solche mit sehr guten Gleiteigenschaften. Sie sind wasserunlöslich oder schwer wasserlöslich. Sie weisen vorzugsweise Partikel mit im wesentlichen flächiger (Plättchen) oder länglicher Ausdehnung (Nadeln, Lineale) oder/und im wesentlichen entsprechende Aggregate auf. Insbesondere sind es solche auf Basis von Graphit oder/und Chalkogenid wie Sulfid, Selenid bzw. Tellurid, besonders von Graphit, Antimon-haltigem, Manganhaltigem, Molybdän-haltigem, Wismut-haltigem, Wolfram-haltigem oder/und Zinn-

15

20

30



haltigem Chalkogenid, vor allem von Mangansulfid, Molybdändisulfid, Wolframdisulfid oder/und Zinnsulfid bevorzugt. Sie können auch z.B. mit Kohlenstoff bzw. Graphit beschichtet sein. Bei dem erfindungsgemäßen Gemisch können sie vorwiegend oder gänzlich aus Graphit, Sulfid, Selenid oder/und Tellurid bestehen, insbesondere aus Graphit, Antimon-haltigem Sulfid, Zinn-haltigem Sulfid, Molybdänsulfid oder/und Wolframsulfid.

Bei dem erfindungsgemäßen Gemisch kann die Mischung aus allen Arten von gleitfähigen, sehr weichen oder weichen Partikeln B bei der Zugabe zu dem Gemisch einen Partikelgrößendurchgangswert des in einem Bereich von 1 bis 30 μm aufweisen, insbesondere in einem Bereich von mindestens 4 μm bzw. bis 25 μm, vorzugsweise in einem Bereich bis 22 μm, besonders bevorzugt in einem Bereich bis 20 µm bzw. vorzugsweise in einem Bereich von mindestens 12 µm, besonders bevorzugt in einem Bereich von mindestens 14 µm. Vorzugsweise ist der Durchgangswert des der Partikel B deutlich größer als der Durchgangswert Des der Partikel A, insbesondere um den Faktor 1,2 bis 10 größer, vorzugsweise um den Faktor 1,5 bis 8, besonders bevorzugt um den Faktor 2 bis 7. Vielfach schauen die Partikel B, wenn Sie bis zum Auftragen der Beschichtung nicht stärker mechanisch beansprucht werden, zu einem gewissen Anteil aus der Beschichtung heraus und können bei der mechanischen Beanspruchung der Beschichtung wie z.B. beim Reiben oder Umformen schnell zerkleinert werden, wobei diese Partikel als Schmiermittel allein für sich oder in Kombination mit gegebenenfalls vorhandenen Anteilen an Öl wie z.B. Tiefziehöl helfen.

Bei dem erfindungsgemäßen Gemisch kann die Mischung aus allen Arten von gleitfähigen, sehr welchen oder weichen Partikeln B bei der Zugabe zu dem Gemisch eine mittlere Partikelgröße  $d_{50}$  im Bereich von 0,1 bis 20  $\mu$ m aufweisen, vorzugsweise in einem Bereich bis 18  $\mu$ m, besonders bevorzugt in einem Bereich bis 15  $\mu$ m, ganz besonders bevorzugt in einem Bereich bis 12  $\mu$ m bzw. vorzugsweise in einem Bereich von mindestens 1  $\mu$ m, besonders bevorzugt in einem Bereich von mindestens 3  $\mu$ m, ganz besonders bevorzugt in einem Bereich von mindestens 5  $\mu$ m. Als Teilchenform der gleitfähigen, sehr weichen oder weichen Partikel B sind Plättchen bevorzugt. Bei dem erfindungsgemäßen Gemisch

15

20

kann die mittlere Partikelgröße d<sub>50</sub> der gleitfähigen, sehr weichen oder weichen Partikel B bei der Zugabe zu dem Gemisch um den Faktor 1,5 bis 7 größer sein als die mittlere Partikelgröße d<sub>50</sub> der elektrisch leitfähigen, harten Partikel A, vorzugsweise um den Faktor 2 bis 6 größer, besonders bevorzugt um den Faktor 3 bis 5 größer.

Der kristalline Graphit wird hierbei zu den Partikeln B, die übrigen Kohlenstoffarten werden wie insbesondere die verschiedensten Ruße zu den Partikeln C aufgrund der meistens zu Graphit etwas unterschiedlichen Eigenschaften der Ruße gerechnet.

Die metallischen Partikel C sind vorzugsweise ausgewählt aus Aluminium, Eisen, Kobalt, Kupfer, Mangan, Molybdän, Nickel, Niob, Tantal, Titan, Wolfram, Zink, Zinn, Zirkonium oder/und mindestens einer mindestens ein solches Metall enthaltenden intermetallischen Verbindung bzw. Legierung wie z.B. Ferrolegierungen wie u.a. FeCr, FeMn, FeSi bzw. FeTi, Stahl, Bronze bzw. Messing. Sie sind wasserunlöslich oder besonders schwer wasserlöslich. Vorteilhafterweise weisen sie eine geringe Härte und hohe Duktilität auf.

Vorteilhafterweise sind keine oder keine größeren Mengen (≤ 5 Gew.-%) an elektrisch leitfähigen Partikeln aus Metallen oder/und Legierungen oder/und gegebenenfalls auch an Ruß C vorhanden. Vorzugsweise ist der Anteil an gleitfähigen, sehr weichen oder weichen Partikeln B in dem Gemisch gleich groß oder größer als der Anteil an Metallen bzw. Legierungen oder/und Ruß C.

Bei dem erfindungsgemäßen Gemisch kann die Mischung aus allen Arten von metallischen Partikeln oder/und Ruß C bei der Zugabe zu dem Gemisch einen Partikelgrößendurchgangswert d $_{99}$  im Bereich von 0,05 bis 20  $\mu$ m aufweisen, insbesondere im Bereich von 0,1 bis 15  $\mu$ m, vorzugsweise in einem Bereich bis 12  $\mu$ m, besonders bevorzugt in einem Bereich bis 10  $\mu$ m bzw. vorzugsweise in einem Bereich von mindestens 0,5  $\mu$ m, besonders bevorzugt in einem Bereich von mindestens 0,8  $\mu$ m.

Bei dem erfindungsgemäßen Gemisch kann die Mischung aus allen Arten von metallischen Partikeln oder/und Ruß C bei der Zugabe zu dem Gemisch eine mittlere Partikelgröße  $d_{50}$  im Bereich von 0,01 bis 10  $\mu$ m aufweisen, vorzugsweise in einem Bereich bis 8  $\mu$ m, besonders bevorzugt in einem Bereich bis 5  $\mu$ m, ganz besonders bevorzugt in einem Bereich bis 4  $\mu$ m bzw. vorzugsweise in einem Bereich von mindestens 0,1  $\mu$ m, besonders bevorzugt in einem Bereich von mindestens 0,3  $\mu$ m, ganz besonders bevorzugt in einem Bereich von mindestens 0,5  $\mu$ m. Als Teilchenform der metallischen Partikel oder/und Ruß C sind ebenfalls Plättchen bevorzugt. Hierbei können auch Nanopartikel eingesetzt werden.

Bei dem erfindungsgemäßen Gemisch kann die mittlere Partikelgröße d<sub>50</sub> der metallischen Partikel oder/und Ruß C bei der Zugabe zu dem Gemisch um den Faktor 0,1 bis 4 größer sein als die mittlere Partikelgröße d<sub>50</sub> der elektrisch leitfähigen, harten Partikel A, vorzugsweise um den Faktor 2 bis 6 größer, besonders bevorzugt um den Faktor 3 bis 5 größer.

Bei dem erfindungsgemäßen Gemisch kann der Anteil an metallischen Partikeln oder/und Ruß C im Gemisch 0 bis 75 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des Feststoffs im Naßlack betragen. Vorzugsweise beträgt dieser Anteil mindestens 0,1 Gew.-% bzw. höchstens 70 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des Feststoffs im Naßlack, besonders bevorzugt mindestens 1 Gew.-% bzw. höchstens 65 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 2 Gew.-% bzw. höchstens 60 Gew.-%. Bei einem hohen Anteil an metallischen Partikeln bzw. Ruß C im Gemisch wird meistens ein weicherer, oft schwächer elektrisch leitfähiger und melstens auch weniger chemisch stabiler Überzug ausgebildet, während mit einem besonders niedrigen Anteil an metallischen Partikeln bzw. Ruß C im Gemisch oft ein härterer, festerer, meistens elektrisch leitfähigerer und vielfach chemisch stabilerer Überzug erzielt wird.

Im Gegensatz hierzu können die Korrosionschutzpigmente D eine begrenzte Wasserlöslichkeit oder/und wasserlösliche Anteile aufweisen. Außerdem ist es bevorzugt, daß insbesondere bei Anwesenheit von Phosphid auch mindestens ein anorganischer oder/und organischer Korrosionsinhibitor eingesetzt wird, wobei aber auch mindestens ein Korrosionsschutzpigment D hierfür ausreichend sein kann.

K:\anmelde\OZ02031.doc

15

20

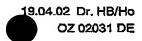
30



15

20

30



Besonders bevorzugt ist ein Korrosionsschutzpigment D auf Basis von Phosphaten wie z.B. Aluminium-, Erdalkali- oder Zinkphosphat, oder/und auf Basis von Erdalkalicarbonat, Erdalkalisilicat oder/und Erdalkaliphosphosilicat. Besonders bevorzugt ist ein Korrosionsinhibitor auf Basis von Amiden, Aminen, Butansäurederivaten, Imiden oder/und Iminen. Die Korrosionsschutzpigmente D und die Korrosionsinhibitoren sind grundsätzlich bekannt.

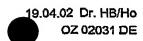
Bei dem erfindungsgemäßen Gemisch kann die Mischung aus allen Arten von Korrosionsschutzpartikeln D bei der Zugabe zu dem Gemisch einen Partikelgrößendurchgangswert d<sub>99</sub> im Bereich von 0,03 bis 10 µm aufweisen, vorzugsweise in einem Bereich bis 8 µm, besonders bevorzugt in einem Bereich bis 6 µm, ganz besonders bevorzugt in einem Bereich bis 5 µm bzw. vorzugsweise in einem Bereich von mindestens 0,1 µm, besonders bevorzugt in einem Bereich von mindestens 0,3 µm, ganz besonders bevorzugt in einem Bereich von mindestens 0,5 µm. Darüber hinaus ist es vorteilhaft, wenn der Partikelgrößendurchgangswert d<sub>99</sub> der Korrosionsschutzpartikel D nicht größer oder nicht wesentlich größer ist als der Partikelgrößendurchgangswert d<sub>99</sub> der elektrisch leitfähigen, harten Partikel A.

Bei dem erfindungsgemäßen Gemisch kann die Mischung aus allen Arten von Korrosionsschutzpartikeln D bei der Zugabe zu dem Gemisch eine mittlere Partikelgröße  $d_{50}$  im Bereich von 0,01 bis 5 µm aufweisen, vorzugsweise in einem Bereich bis 4 µm, besonders bevorzugt in einem Bereich bis 3 µm, ganz besonders bevorzugt in einem Bereich bis 2 µm bzw. vorzugsweise in einem Bereich von mindestens 0,05 µm, besonders bevorzugt in einem Bereich von mindestens 0,1 µm, ganz besonders bevorzugt in einem Bereich von mindestens 0,3 µm. Darüber hinaus ist es vorteilhaft, wenn die mittlere Korngröße aller Arten von Korrosionsschutzpartikeln D genau so groß oder nicht wesentlich kleiner ist als die mittlere Korngröße der elektrisch leitfähigen, harten Partikel A. Es ist bevorzugt, die Korrosionsschutzpartikel D fein und homogen in dem Gemisch und dem daraus entstehenden Überzug zu verteilen. Die Korrosionsschutzpartikel D können eine Barrierewirkung für z.B. Wasserstoffionen aufbauen und verbrauchen sich bei der Korrosion nicht anders als sich opfernde Korrosionsmittel wie z.B. metallisches

15

20

30



Mangan oder Zink. Als Teilchenform der Korrosionsschutzpigmentpartikel D sind Plättchen bevorzugt.

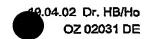
Insbesonders beträgt der Gehalt an Pulvern  $\Sigma$  (B + C) zum Gesamtgehalt der wasserunlöslichen bzw. schwer wasserlöslichen Pigmentierung  $\Sigma$  (A + B + C) 0,4 bis zu 65 %, vorzugsweise mindestens 1 % bzw. bis zu 60 %, besonders bevorzugt mindestens 2 % bzw. bis zu 55 %. Dabei beträgt der Gehalt an Partikeln B zum Gesamtgehalt der wasserunlöslichen bzw. schwer wasserlöslichen Pigmentierung  $\Sigma$  (A + B + C) insbesondere 0,25 bis 20 %, vorzugsweise mindestens 0,4 % bzw. bis zu 12 %, besonders bevorzugt mindestens 0,8 % bzw. bis zu 8 %. Dabei beträgt der Gehalt an Pulver C zum Gesamtgehalt der wasserunlöslichen bzw. schwer wasserlöslichen Pigmentierung  $\Sigma$  (A + B + C) insbesondere 0,25 bis 45 %, vorzugsweise mindestens 0,4 % bzw. bis zu 40 %, besonders bevorzugt mindestens 0,8 % bzw. bis zu 36 %.

Hierbei ist es vorteilhaft, wenn bei dem Gemisch die Summe der Gewichtsanteile der wasserunlöslichen bzw. schwer wasserlöslichen Pigmentierung  $\Sigma$  (A + B + C) zur Summe der gesamten Pigmentierung  $\Sigma$  (A + B + C + D) 30 bis 99 Gew.-% beträgt. Vorzugsweise beträgt sie 50 bis 98 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 70 Gew.-% bzw. bis zu 97 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 90 Gew.-% bzw. bis zu 96 Gew.-%.

Ganz besonders bevorzugt ist ein Gemisch, bei dem der Anteil an elektrisch leitfähigen, harten Partikeln A 48 bis 68 Gew.-%, der Anteil an gleitfähigen, sehr weichen oder welchen Partikeln B 0,1 bis 6 Gew.-%, der Anteil an metallischen, weichen oder harten, elektrisch leitfähigen oder halbleitenden Partikeln oder/und Ruß C 0 bis 16 Gew.-% und der Anteil an Korrosionsschutzpigment D 1 bis 12 Gew.-% beträgt, jeweils bezogen auf das Gewicht des Feststoffs im Naßlack. Insbesondere bevorzugt ist ein Gemisch, bei dem der Anteil an elektrisch leitfähigen, harten Partikeln A 52 bis 62 Gew.-%, der Anteil an gleitfähigen, sehr weichen oder weichen Partikeln B 0,5 bis 4 Gew.-%, der Anteil an metallischen, weichen oder harten, elektrisch leitfähigen oder halbleitenden Partikeln oder/und Ruß C 0 bis 12 Gew.-% und der Anteil an Korrosionsschutzpigment D 2 bis 8 Gew.-

15

20



% beträgt, jeweils bezogen auf das Gewicht des Feststoffs im Naßlack. Unter Umständen beträgt der Gehalt an Partikeln C mindestens 0,1 Gew.-%.

Vorzugsweise beträgt der Gesamtgehalt der Pigmentierung  $\Sigma$  (A + B + C + D) zum Gesamtgehalt an Feststoff im Naßlack 30 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 45 bis 85 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 60 bis 80 Gew.-%. Hierbei ist zu beachten, daß bei Gesamtgehalten der Pigmentierung  $\Sigma$  (A + B + C + D) von mehr als 80 Gew.-% eine ausreichende Elastizität der polymeren Matrix eingestellt wird, wenn stärkere Umformungen vorgesehen sind.

Die Feststoffanteile des flüssigen Gemisches bleiben vom Naßlack über den trockenen Film bis zum fertigen, daraus hergestellten vernetzten Überzugs praktisch identisch. Daher können die Feststoffanteile, des Gemisches als gleich groß angesehen werden wie im fertigen Überzug. Falls Carbonat oder ähnliche Substanzen mit gegebenenfalls flüchtigen Anteilen verwendet werden sollten, ist dies entsprechend zu berücksichtigen.

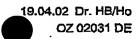
Bei dem erfindungsgemäßen Gemisch kann es vorteilhaft sein, daß ein Gehalt an organischem Gleitmittel wie z.B. Polyethylenwachs zugesetzt wird. Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Gemisch nicht mehr als 0,5 Gew.-% an Wachs oder/und an Substanzen mit wachsartigen Eigenschaften enthalten, insbesondere nicht mehr als 0,2 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht des Naßlacks, besonders bevorzugt kein Wachs und keine Substanzen mit wachsartigen Eigenschaften. Diese Substanzen führen oft bereits bei Gehalten zwischen 0,1 und 0,5 Gew.-% zu einer Beeinträchtigung der Adhäsion bzw. Kohäsion mit nachträglich aufgebrachten Beschichtungen wie z.B. weiteren Lackschichten bzw. Klebstoffen wie z.B. Epoxidharzklebstoffen bzw. Klebstoffen von Klebefolien. Insbesondere dann, wenn nicht geklebt werden sollte, kann der Anteil an organischem Gleitmittel auch erhöht sein.

Die Aufgabe wird außerdem gelöst mit einem Verfahren zum Herstellen eines Polymere und anorganische Partikel enthaltenden, korrosionsbeständigen, zähelastischen Überzugs auf einer Unterlage, das dadurch gekennzeichnet sein ist, daß ein erfindungsgemäßes Gernisch auf eine gegebenenfalls vorbeschichtete

15

20

30



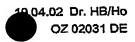
Unterlage aufgebracht, gegebenenfalls getrocknet und zumindest teilweise vernetzt wird.

Vorzugsweise sind alle Komponenten des Gemisches nach dem Trocknen im teilweise oder/und vollständig ausgehärteten Zustand gegenüber Wasser und schwache alkalische Medien beständig.

Der Auftrag des erfindungsgemäßen Gemisches kann insbesondere durch Aufrakeln, Aufwalzen, Sprühen oder/und Spritzen erfolgen. Ein derartiger Auftrag erfolgt vorzugsweise auf einem Band, das vorbeschichtet sein kann. Bei einem Auftrag auf Teile ist das Spritzen besonders bevorzugt. Der Auftrag soll möglichst gleichmäßig aufgetragen werden und von möglichst gleicher Dicke erfolgen.

Das Gemisch kann vorzugsweise im Temperaturbereich von 20 bis 320 °C getrocknet werden, wobei auch eine Lufttrocknung bei Raumtemperaturen oder nur wenig erhöhten Temperaturen genutzt werden kann. Soweit die Vernetzung bei relativ niedrigen Temperaturen ein Bindemittelgemisch für einen ausreichend chemisch stabilen Überzug gewährleistet, ist ein Einbrennen bei meistens hoher Temperatur nicht unbedingt erforderlich. Das Einbrennen eines thermisch vernetzenden Polymersystems kann vorzugsweise im Temperaturbereich von 100 bis 320 °C durchgeführt werden. Es kann auch eine thermische Vernetzung mit einer radikalisch initiierten Vernetzung kombiniert werden, was insbesondere hilft, besonders hohe Vernetzungsgrade zu erzeugen. Insbesondere eine thermische Nachvernetzung nach der radikalisch initiierten Vernetzung ist hierbei vorteilhaft. Dem Fachmann sind die Vernetzungsarten, ihre Kombination und die ihr zugrundeliegenden Polymersysteme ausreichend bekannt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können die gleitfähigen, sehr weichen oder weichen Partikel B wie z.B. Graphit vor der Zugabe zum Gemisch bzw. im Gemisch oder/und in einem Teil des Gemisches jeweils nicht oder nur schwach gemahlen werden. Denn es ist vorteilhaft, wenn die Partikel des Graphits oder/und die Aggregate aus vielen zusammenhängenden bzw. zusammengebackenen Einzelteilchen in ihrer Größe, die vorzugsweise deutlich größer ist als die der elektrisch leitfähigen, harten Partikel A, halbwegs, weitgehend oder gänzlich



erhalten bleiben und möglichst nur zum Untermischen geringfügig an Größe verlieren. Vorteilhaft ist, wenn auch diese Partikel möglichst homogen insbesondere verteilt werden. Der Auftrag organischen Bindemittelsystem erfindungsgemäßen Gernisches kann auf Bändem, Blechen, Teilen und Verbundkomponenten aus mindestens zwei Teilen, die z.B. durch Clinchen, Kleben Der Auftrag erfölgen. verbunden sind, Schweißen oder/und erfindungsgemäßen Gemisches kann insbesondere auf den schnell laufenden Bandanlagen wie z.B. Verzinkungsanlagen oder/und Coil-Coating-Anlagen, auf Tafelblechanlagen bzw. in der Teilefertigung, in der Montage bzw. im Reparaturbereich erfolgen.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann der Partikelgrößendurchgangswert d<sub>99</sub> der elektrisch leitfähigen, harten Partikel A nicht wesentlich größer, nicht größer oder nur ein wenig kleiner als die durchschnittliche Dicke des Überzuges sein. Vorteilhafterweise liegt der Partikelgrößendurchgangswert d<sub>99</sub> der elektrisch leitfähigen, harten Partikel A im Bereich von ± 3 μm, insbesondere im Bereich von ± 2 μm, im Bereich von ± 1 μm, um die mittlere Dicke der erfindungsgemäßen Schweißprimerbeschichtung, mikroskopisch gemessen mit an einem Querschliff. Besonders bevorzugt ist, daß dieser Partikelgrößendurchgangswert d<sub>99</sub> etwas kleiner ist (d<sub>99</sub> bis zu 2,5, 1,5 oder 0,8 μm kleiner) als die mittlere Dicke der erfindungsgemäßen Schweißprimerbeschichtung.

Es ist bevorzugt, daß bei einer mittleren Dicke der erfindungsgemäßen Schweißprimerbeschichtung von z.B. 8 μm der Partikelgrößendurchgangswert d<sub>99</sub> der elektrisch leitfähigen, harten Partikel A im Bereich von 10 bis 5 μm liegt und bei z.B. 6 μm Dicke der Partikelgrößendurchgangswert d<sub>99</sub> der elektrisch leitfähigen, harten Partikel A im Bereich von 8 bis 3 μm liegt (d<sub>99</sub> + 2 bzw. - 3 μm bzw. d<sub>99</sub> + 1 bzw. - 2 μm). Der Partikelgrößendurchgangswert d<sub>99</sub> der elektrisch leitfähigen, harten Partikel A ist vorzugsweise geringfügig kleiner als die mittlere Dicke des trockenen gehärteten Überzuges.

Die erfindungsgemäße Beschichtung weist bei Messung des Durchgangswiderstandes eines einseitig mindestens mit einer Schweißprimerschicht versehenen und ggf. auch vorher mit z.B. Zink oder/und

K:\anmelde\OZ02031.doc



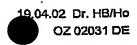
20

30

10

20

30



einer Vorbehandlung beschichteten Bieches mit einer Laborapparatur entsprechend DVS-Merkblatt 2929 vorzugsweise einen elektrischen Widerstand von höchstens 100 m $\Omega$  auf, besonders bevorzugt von höchstens 65 m $\Omega$ , ganz besonders bevorzugt von höchstens 30 m $\Omega$ . Vorzugsweise gelten diese Angaben auch für zweiseitig beschichtete Bleche.

Darüber hinaus ist es bevorzugt, wenn die erfindungsgemäße Beschichtung auf einem Stahlblech so korrosionsbeständig ist, daß mindestens 10, vorzugsweise mindestens 16, besonders bevorzugt mindestens 20, ganz besonders bevorzugt mindestens 22 Zyklen eines Korrosionschutz-Wechseltests nach VDA 621-415 ohne Auftreten von Rotrost überstanden werden.

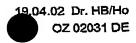
Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann das auf die Unterlage aufgetragene Gemisch getrocknet, eingebrannt, radikalisch bestrahlt oder/und erhitzt werden, um einen gut vernetzten, korrosionsbeständigen, zähelastischen Überzug auszubilden. Bei einem Gehalt an nachvernetzenden Verbindungen kann hiermit aufgrund thermischer Anregung auch noch eine stärkere Nachvernetzung erzielt werden, insbesondere, wenn vorher eine Vernetzung mit radikalischer Strahlung, insbesondere UV-Strahlung, initiiert wurde. Die Pigmentierung liegt in der polymeren Matrix gut verteilt vorzugsweise vor. Darüber hinaus ist es bevorzugt, wenn der Vernetzungsgrad der polymeren Matrix mindestens 70 % beträgt, vorzugsweise mindestens 80 %, besonders bevorzugt mindestens 90 %. Der Vernetzungsgrad kann bei thermisch härtenden Polymersystemen zum Teil auch über die Einbrennternperatur und -dauer oder/und über den Gehalt an Katalysatoren eingestellt werden.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann ein Überzug mit einer Dicke von weniger als 10 µm, insbesondere von weniger als 8 µm, vorzugsweise von weniger als 6 µm und besonders bevorzugt von weniger als 4 µm hergestellt werden, gemessen im trockenen Zustand mikroskopisch an einem Querschliff.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann das Gemisch frei oder im wesenflichen frei sein von organischen Schmiermitteln wie z.B. auf Basis von PTFE, Sillcon oder/und Öl, frei sein von anorganischen oder/und organischen

15

20



Säuren oder/und Schwermetallen und anderen Kationen wie z.B. Arsen, Blei, Cadmium, Chrom, Kobalt, Kupfer oder/und Nickel. Vorzugsweise werden alle oder die meisten dieser Substanzen nicht absichtlich zugegeben. Säuren könnten u.U. die Wasseraufnahme des Überzugs erhöhen. Organische Korrosionsinhibitoren sollten nicht überdosiert zugesetzt werden.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die Unterlage aus mindestens einem Metall oder/und mindestens einer Legierung bestehen und gegebenenfalls vorbeschichtet sein und insbesondere aus einem Blech aus Aluminium, aus einer Aluminium-, Eisen- oder Magnesiumlegierung oder aus Stahl bestehen wie z.B. Automobilstählen.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann das erfindungsgemäße Gemisch unmittelbar auf eine Vorbehandlungsbeschichtung aufgebracht werden. Die mindestens eine Vorbehandlungsbeschichtung kann hierbei insbesondere eine sein auf Basis von oder mit einem Gehalt an jeweils mindestens einer Silicium-, Titanoder/und Zirkoniumverbindung, auf Basis einer Komplexfluoridverbindung wie z.B. auf Basis TiF<sub>6</sub>, auf Basis einer Phosphatierung, auf Basis einer alkalischen Passivierung wie mit einem Gehalt an mindestens einem Metalloxid wie z.B. eine Passivierung auf Basis von Aluminium- Eisen-, Kobalt-, Mangan-, Nickel- oder/und Zinkoxid oder/und auf Basis einer Polymer, feinste Partikel und gegebenenfalls mindestens eine Verbindung von mindestens einem IIIB/IVB-Element wie z.B. La, Y, Lanthanide wie Ce usw., Ti, Zr, Hf oder/und Phosphat enthaltenden Vorbehandlungsbeschichtung.

Ferner wird die Aufgabe gelöst mit einem Polymere und anorganische Partikel enthaltenden, elektrisch leitfähigen Überzug hergestellt mit einem erfindungsgemäßen Gemisch oder/und hergestellt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren.

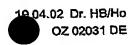
Der erfindungsgemäße Überzug kann als Schweißprimer, als Schutzbeschichtung beim Umformen oder/und Fügen, als Korrosionsschutz von Flächen bzw. im Kanten-, Naht- oder/und Schweißnahtbereich, als Schutz anstelle einer

10

15

20

24

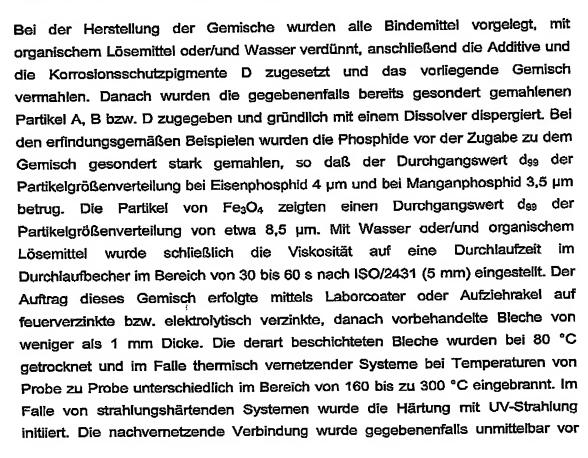


Hohlraumversiegelung oder/und einer Nahtabdichtung, insbesondere für den Fahrzeugbau oder Flugzeugbau, verwendet werden.

## Beispiele und Vergleichsbeispiele:

Die folgenden Beispiele (B) und Vergleichsbeispiele (VB), die in den Tabellen wiedergegeben sind, erläutern bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Gemisches, Verfahrens und Überzuges.

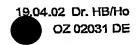
Die Versuche für die erfindungsgemäßen Beispiele und für die Vergleichsbeispiele wurden weitgehend mit den in der Lackindustrie üblichen Rohstoffen, Aggregaten und Verfahrensschritten durchgeführt, wenn von einzelnen Pigmenten und einzelnen Mahlverfahren abgesehen wird.



10

15

20



dem Beschichten zugesetzt und durch Erhitzen auf Temperaturen von ca. 100 °C zur weiteren Vernetzung angeregt.

Die Zusammensetzungen in den Tabellen 1 und 4 sind berechnet auf 100 Gewichtsteile aus den Feststoffgehalten der verschiedenen Zusätze einschließlich zugesetztem Wasser und organischem Lösemittel (Naßlack). Die Tabellen zeigen die Vielfalt von Zusammensetzungen mit unterschiedlichen Bindersystemen und unterschiedlichen Pigmentarten und -anteilen auf. Tabelle 2 gibt die Eigenschaften der mit den Gemischen der Tabelle 1 hergestellten Überzüge wieder. Tabelle 3 variiert ausgehend von einzelnen erfindungsgemäßen Zusammensetzungen der Tabelle 1 die Partikelgrößenverteilungen der Partikel A, B oder/und C und zeigt hierzu die Eigenschaften der mit diesen Gemischen hergestellten Überzüge auf.

Die Partikelgrößenverteilungen wurden mit einem Mastersizer vom Typ S der Fa. Malvern Instruments gemessen, wobei unter Zugabe einer Stichprobe der zu messenden Partikel und von ein bis zwei kleinen Tropfen Tensidgemisch (Pril®) zu deionisiertem Wasser eine Suspension eingestellt wurde, wobei diese Suspension Gerät Ultaschalleinwirkung mit der im unter zusätzlich Ultraschallquelle zuerst von ca. 80 % Intensität über ca. 5 s und danach von ca. 30 % Intensität über ca. 25 s dispergiert wurde. Zur Einstellung der Suspension und zur Messung wurde eine Pumpeneinstellung von ca. 50 % und eine Rührereinstellung von ca. 40 % gewählt, und die Messung erfolgte in der Einstellung "obscuration" (ca. 20 %).

An erfindungsgemäßen Proben und an einer Vergleichsprobe wurden Rauheitsmessungen mit einem Perthometer der Fa. Mahr vom Typ S8P und mit einem Taster RFHTB/250 mit einer Meßstrecke von 4 mm, einer Vorschubgeschwindigkeit von 0,5 mm/s und einem Cut-off von 0,8 mm an jeweils fünf Meßstrecken von 4 mm Meßlänge entsprechend DIN 4768 und DIN 4771 vorgenommen, um die Rauheitswerte zu bestimmen und zu mitteln. Es wurden die Rauheitswerte der Tabeile 4 ermittelt: Mittenrauhwert Ra, gemittelte Rauhtiefe Raund maximale Einzelrauhtiefe Rmax.

31, 00L, 2003 - 2+10 C

10

Darüber hinaus wurde an einseitig beschichteten Proben auch der elektrische Durchgangswiderstand (Einzelblechmessung) mittels einer Laborapparatur nach DVS-Merkblatt 2929 (Deutscher Verband für Schweißtechnik e.V., August 1985) bestimmt. Hierbei wurden bei Raumtemperatur zwei Elektroden aus Sauerstofffreiem Kupfer von 20 mm Durchmesser und von einem Ballenradius r = 300 mm von oben bzw. unten senkrecht auf das einseitig oder ausnahmsweise beidseitig beschichtete Blech geführt, mit 7,5 kN Schließkraft angepreßt und über 2 s mit Gleichspannung bei 10 A Stromstärke gemessen. Die Messung des Durchgangswiderstandes erfolgte an mindestens 10 Stellen, wobei aus den Meßwerten Mittelwerte gebildet wurden.

Die Versuche zeigen, daß die Optimierung der erfindungsgemäßen Beschichtung zwischen Umformbarkeit, Verschleißarmut beim Umformen, chemischer Stabilität, Korrosionsbeständigkeit und Schweißbarkeit beim Widerstandsschweißen keineswegs einfach ist. Während die Zusätze an Partikel B bzw. z.B. an Zink die Umformbarkeit verbessern helfen, kann gerade ein Gehalt an metallischen Partikeln C die Korrosionsbeständigkeit deutlich heruntersetzen. Die jeweilige elektrische Leitfähligkeit und die Anteile der Partikel A, B und C bestimmen die Schweißbarkeit wesentlich mit.



27

		in Section		a pointer	Jew. uci		delanelli	ומומי המו	ממווופר	aur i ear	in Strong	- 1
Beispiele, Vergleichsbeispiele	191	B 2	B3	84	B5	B6	B7	88	VB 9	VB 10	VB 11	VB 12
			ther	mische 1	thermische Bindemittel	tel						
1.a.Wässerige Emulsion eines Epo- xidharzes "Typ 7" (Bisphenol A)	5,00	5,00	5,00	2,00	5,00	2,00	5,00	5,00	2,00	2,00	2,00	5,00
1.b. Wässerige Emulsion eines flexibilisterten Epoxidharzes "Typ 1	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
1.c. Wässerige Emulsion eines HDI- Isocyanates, verkappt	00'9	00'9	00'9	00'9	00'9	6,00	00'9	00'9	9'00	00'9	00'9	6,00
				Additive	live							
2.a. Polyslloxan	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
2.b. 2-Amino-2-Methyl-1-Propanol	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	. 0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
		elektris	sh leitfal	wzd egir	. gleiffäl	elektrisch leitfähige bzw. gleitfähige Pigmente	nente					
3.a. Eisenphosphid	57,50	51,00	00'09	54,00	95,00	52,50	•	•	,	•	00'09	•
3.b. Manganphosphid; *≈ Fe <sub>3</sub> O₄	٠	* 4,00	-	•	,		56,50	54,00	•	•	•	00'09
3.c. Aluminium	1	1	•	•	•	·	ı	•	56,50	25,00	•	•
3.d. Graphit	1,00	2,50	2,00	1,00	•		1,88	1,00	1,00	1,00	•	ı
3.e. Molybdändisulfid	,	•	•	2,50	2,50	2,00		2,50	ı	2,50	•	•
			Korros	ionssch	Korrosionsschutzpigmente	ente						
4.a. mit Kalziumionen modifiziertes Silicatpigment	.5,00	5,00	5,00	5,00	2,00	2,00	5,00	5,00	5,00	5,00	•	ŧ
				Lösemittel	iffel							
5.a. VE-Wasser	2,00	5,00	5,00	5,00	5,00	2,00	2'00	5,00	5,00	9,00	5,00	5,00



					1	19 5	47.05	47.0c	17 05	18.05	19.55	19.55
5,b, Gesamtgehalt org. Lösemittel	16,05	17,05	19,55	17,05	17,05	S)	69/2	2012	31	-+-	┰	
Defector Verdeichehaleniale	B 13	B 14	B 15	B 16	B 17	B 18	VB 19	B 20	B 21	8 22	B 23	B 24
			ther	thermische Bindemittel	indemit	=						
			8	1	100	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	2,00	7,00
1.a. Halbfestes Ester-Epoxidharz	2,000	2,00	00'/	30,7	200	20,5	2	3			6	60.0
1.b. Polvester, Weichharz	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,000	m's	200
1.c. Emulgiertes HDI, verkappt	5,25	5,25	5,25	5,25	5,25	5,25	5,25	5,25	5,25	5,25	5,25	2,20
3				Additive	, evi							
	2005	0.05	0.05	0.05	0.05	0,05	0,05	0,05	0,05	90'0	0,05	0,05
2.a. Polysiloxari	3 5	1 00	1.00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Z.D. Dibutyizininianian (DD) E.		oloberies	h loiffal	obtwiesh leiffählge hzw. gleiffählge Pigmente	oleiffüh	lae Plan	nente					
		Licenti lo			20.07	2 62		[		,	70.00	_
3.a. Eisenphosphid	56,50	47,00	90,00	24,0U	nn'cc	06,26		, ,	0000	00 22	1	20.00
3.b. Manganohosphid: *=Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	ı	* 8,00	í	ı	1		57,50	34,00	30°30	00,00		3 5
					ı	t		•	ı	,	0,50	05. DE
S.G. Aldininarii	18	250	5.00	1.00				1,00	1,00	,	1	
3.d. Grapnit	3	3	3	2 60	2 50	5.00		•	2.50	5,00	ı	,
3.e. Molybdändisulfid				2,30	3	201						
			Korros	Korrosionsschutzpigmente	utzpigm	ente						
4.a. mit Kalziumionen modifiziertes	2,00	2,00	5,00	2,00	2,00	5,00	2,00	2,00	5,00	5,00	r	•
Silicarpigment				i Seemiffel	iffel							
				LUSCII	111101						,	,
5.a. VE-Wasser	•	1	1		ı	,		•		•	000	40.50
5 Gesamtdehalt org. Lösemittel	21,20	21,20	23,70	21,20	21,20	21,20	21,20	23,70	18,70	18,70	13,20	13,20





								-				4
Boissiole Vergleichsbeisniele	VB 25	B 26	B 27	B 28	B 29	B 30	B 31	VB 32	B 33	B 34	25 E	8
		IN.B.	ndemitte	l. aaf. n	IN-Bindemittel, auf. mit Nachvernefzung	ernetzui	<u> </u>			•		
A Deliment of the control of the con	15.00	12 50	12.50	12.50	12,50	12,50	12,50	12,50	12,50	12,50	12,50	12,50
1.a. Polyurethanoispeision, radika- lisch härtend	an'n	2012	2						1	1	6	0 50
1.b. Polyfunktionelles Isocyanurat auf Basis von HDI	•	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	7°20	700
				Additive	ive							
Octoballouna	0.25	0.25	0.25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
2 b. 1-Hydroxy-cyclohexyl-phenyl-	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50
keton						1		1	27.0	27.5	0.75	0.75
2 c. Bis(2,6-dimethoxybenzyl)-2,4,4-tr-methylpentylphosphinoxid	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	e, 'o	Q/n	67,0	2.5	2	3
		elektrisc	th leiffär	ige bzw	elektrisch leitfähige bzw. gleitfähige Pigmente	ige Pign	rente					
Cionaldenbid	55.00	55.00	52.50	50,00	50,00	52,50	50,00	٠	,	55,00	65,00	•
o.d. Eisetipriosphila					•			92'00	54,00	ı	•	65,00
3.b. Wangaripilospilio		,			,					•	0,50	0,50
3.c, Aluminium	•			6	,				1 00	2.50	,	,
3.d. Graphit	•	9	2,50	2,00	3,00				3	3		
3.e. Molybdändisuifid	•				2,50	2,50	2,00					
			Korros	ionssch	Korrosionsschutzpigmente	ente						
4.a. mit Kalzlumlonen modifiziertes Silicafoigment	2,50	2,50	2,60	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50		:
				Lösemittel	nittel							
Ra Gasamfrehalf ord. Lösemiltel	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50
old Coolingerial vig.												



ജ

The 1st statement	22 50	27.50	22.50	22,50	24,00	22,50	22,50	22,50	22,50	20,00	14,50	14,50
5.0. VE-vyassei	22.0	38	30	8.40	B 41	B 42	VB 43	VB 44	VB 45	VB 46	B 47	VB 48
Beispiele, vergielonsbeispiele	5											
			thern	iische B	thermische Bindemittel	-   						
4 o Helkfastes Ester-Fronxidharz	7.00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	7,00	2,00	2,00	8,7	2,00
Lat. Haldrana Later Lychard	3.00	3.00	3.00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
T.D. PDIYESTEL, WELMITIALS	2 4	7.25	5.25	5.25	5.25	5.25	5,25	5,25	5,25	5,25	5,26	5,25
1.c. Emulgieries riui, verkappr	27.5	o le	3	Additive	<u> </u>							
							200	200	40.0	0.05	0.05	0.05
2.a. Polysíloxan	0,05	0'02	0,05	0,05	0,05	0,05	cn'n	coʻo	300	3	3	
2 b. Dibutvizinndllaurat (DBTL)	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	9,1	9	8	1,00	3
	Johnson	lalfähl	de bzw.	aleitfähl	elektrisch lelifählde hzw. gleiffählge Pigmente mit Zink-Gehalten	ente mit	Zink-Ge	halten				
	no lava		2 2	100.24	75.00	45.00				,	35,00	70,00
3.a. Eisenphosphid	28,00	34,50	45,50	42,00	40,00	20,05					L	
af Zink	28,00	22,50	11,50	11,00	10,00	10,00	65,00	65,00	65,00	65,00	35,00	•
Oil Cillin	,			1,00	2,00	1,00	1,00	,	1,00	1,00		,
S.C. Ciapins	•	•			,	1,00	,	1,00	1,00	1,00	<del>1</del> 00	-
3.e. Molybdandisuliid				10000	- Sandam	onto						
			Norros	HOUSECH	Korrosionssenucpigniene					6		_
4.a. mit Kalzlumlonen modifiziertes Silicafoloment	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	t	•	,	2,00	'	
			Lös	emittel,	Lösemittel, organisch	÷						
R o Geograficon I Gsemillel	25.20	24.20	24,20	24,20	24,20	24,20	17,70	17,70	16,70	14,70	12,70	13,70
O.a. Geselligellak elg. Eccellica												

bei Varlation der Schichtzusammensetzung, bei 160°C PMT સ Chemetall GmbH

B1 5 18 min: 9,2 11SO 11SO Illest 60/40 sill: hoch ormen keine ite				1	
5 5 5 hoch hoch hoch hoch hoch hoch hoch	B 4	<b>B</b>	88	В7	89
hach hoch 9,2 9,0 hoch hoch 60/40 50/50 kelne keine	9	5	ည	5	5
9,2 9,0 hoch hoch hoch coth hoch keine keine keine			200	ochr goring	sehr gering
9,2 9,0 hoch hoch 60/40 50/50 kelne keine	ng hoch	นออน	gering	Rill Belli B	
9,2 9,0 hoch hoch 60/40 50/50 kelne keine				7.8	8.4
anische Festigkeit des hoch hoch tugs  sugs ebbarkeit durch Schältest 60/40 50/50 poxidharzkleber visuell: slons- / Kohästonsbruch keine keine keine legung über eine Kante keine keine stellen beim Verpressen keine	80 80	ි ත්	¢,4	Q.	5
set 60/40 50/50 in men keine keine n keine keine	╁	1	hood	quoq	hoch
t 60/40 50/50 ten keine keine keine	och sehrhoch	noch	uggu	50.	
ten keine keine keine keine	-	0.0,01	70/07	30/70	30/20
ten keine keine keine keine	90	nc/nc	4000		
en keine keine	te keine	keine	leichte Risse	keine	keine
en keine keine	+			- Interest	lalchtee
	ne keine	keine	Keline	Ablösen	Ablösen
	ders besonders	besonders	besonders	gering	gering
gering	ng gering	gering	gering		





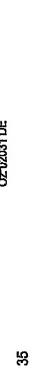


							27.0	2 48
Carochoffon	VB 9	VB 10	VB 11	VB 12	B 13	B 14	0 10	3
Cigenstrianen					Ľ	ıc	ıc	ιρ
Trockenfilmdicka in µm	5	ເລ	S	0	,	•	1	dood
Elektrische Leitfählgkeit des	sehr gering	sehr gering	sehr hoch	gering	hoch	hoch	LI DOU	501
Uberzugs						5	7 8	82
Elastizität des Überzugs in mm: Tiefungsprüfung n. DIN EN ISO	8,6	89 10 <sup>3</sup>	82	7,8	გ.	o; is	+ 0	Į.
1520						-	dood	hoch
Mechanische Festigkeit des	hoch	hoch	sehr hoch	sehr hach	hoch	Hoch		
Uperzugs						O.L. O.L.	20170	30/70
Verklebbarkeit durch Schältest mit Epoxidharzkieber visuelf:	. 40/60	40/60	. 60/40	20/80	50/50	00/00	200	
Adhäsions-/Kohäsionsbruch							03510	Risse
Fehistellen nach dem Umformen bei Rieging über eine Kante	Risse	Risse	keine	Risse	keine	Keine	Nibod	
Fehlstellen beim Verpressen	leichtes	leichtes	leichtes	leichtes Ahlösen	keine	keine	Keine	leichtes Ablösen
	ADIOSEII	ADIDACII	Tacolar.				1000	cohr naring
Werkzeugverschleiß beim	gering	gering	hoch	hoch	gering.	gering	filliafi —	
Verpressen								

							66.0	D 24	
	B 17	B 18	VB 19	B 20	B24	B 22	5 23		
Eigenschanen					u	ĸ	гO	тO	
Trockenfilmdicke in µm	2	co.	2	C	5	•	1	ochr goring	
Elektrische Leitfähigkeit des	hoch	Gujues	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	Sent nodi	Rimph mas	
Uberzugs					0	8.2	9.0	5.6	
Elastizitët des Überzugs in mm: Tlefungsprüfung n. DIN EN ISO	0'6	7,9	ත ග්	Z' <i>\</i>	o o	7,00	2		
1520					1	hood	cohr hoch	aerina	
Mechanische Festigkeit des	hoch	hoch	hoch	hoch	nocu				
Uperzugs				C I C C	Color	20/80	50/50	30/70	
Verklebbarkelt durch Schältest mit Epoxidharzkleber visuell:	40/60	30/70	30/70	2.05	70/107	2007			
Adhäsions- / Kohäsionsbruch						i	0 4 4 7	Diee	_
Fehlstellen nach dem Umformen	euley	keine	Risse	Risse	Risse	Kisse		2001	
Del Dieguig and			1-1-6-6-2	lolobton	laichtes	starkes	lelchtes	starkes	_
Fehlstellen belm Verpressen	keine	keine	Ablösen	Abiösen	Ablösen	Ablösen	Ablösen	Ablösen	
				-	To la Co	goring	hoch	hoch	_
Werkzeugverschleiß beim	gering	sehr gering	hoch	gering	5 E E E	n 2			
Verpressen									

					-	6	76.0	NB 23
Firenschaffen	VB 25	B 26	B 27	B 28	B 23	5 30	Do	30.25
Trockenfilmdicke in 11m	5	5	5	5	5	5	ນ	2
Elektrische Leitfähigkeit des	hoch	hoch	hoch	gering	hoch	hoch	gering	sehr gening
Überzugs							;	0 0
Elastizität des Überzugs in mm: Tiefungsprüfung n. DiN EN ISO	9,4	8,2	ය.	8,5	2'8	88 86	ဂ ဂ	o. O
0201		1	1000	goring	hoch	Foch G	hoch	hoch
Mechanische Festigkeit des	noch	Locu		fissian fissian	2			
Verklebberkeit durch Schälfast	50/50	50/50	40/60	30/70	40/60	50/50	30/70	30/70
mit Epoxidharzkleber vísuelí:	3,							
Adhäsions-/Konasionsbruch							i	Diego
Fehlstellen nach dem Umformen	keine	keine	keine	Risse	keine	keine	Kisse	Nisse
pei piegung uper eine value							latables	lalchtee
Fehlstellen beim Verpressen	keine	keine	keine	leichtes Ablösen	Keine	Keine	Ablösen	Ablösen
							1 - 1	Sulpa
Werkzeugverschleiß beim	hoch	gering	sehr gering	gering	sehr gering	senr genng	Seur gering	Sill of the second
Verpressen								





								-
Eigenschaffen	B 33	B 34	B 35	B 36	B 37	B 38	B 39	B 40
Trockenfilmdicke in um	5	5	co	ıç	2	က	5	co
Elektrische Lelffähigkeit des Überzugs	gering	sehr hoch	sehr hoch	sehr gering	gering	hoch	hoch	hoch
Elastizität des Überzugs in mm: Tiefungsprüfung n. DIN EN ISO	7,2	0'6	0'6	8,2,8	0'6	9,2	9,4	9,2
Mechanische Festigkeit des Überzugs	hoch	hoch	hoch	gering	hoch	hoch	hoch	hoch
Verklebbarkeit durch Schältest mit Epoxidharzklebar visuell: Adhäsions- / Kohäsionsbruch	30/70	20/20	40/60	20/80	50/50	50/50	50/50	50/50
Fehlstellen nach dem Umformen bei Biegung über eine Kante	Risse	keine	Risse	Risse	keine	keine	kelne	keine
Fehlstellen beim Verpressen	leichtes Abfösen	keine	leichtes Ablösen	starkes Abíösen	keine	keine	keine	keine
Werkzeugverschleiß beim Veroressen	gering	gering	gering	gering	gering	gering	gering	sehr gering

K;\anmelde\OZ02031.doo

S





	;;	5	07 Q73	77 073	AN AN	VR 46	8 47	VB 48
igenschaffen	B 41	B 42	VD 43	7D 7t	2	2		
rockenfilmdicke in um	क	5	rb	ເດ	ນ	co	5	2
Elektrische Leitfähigkeit des Therzugs	hoch	hoch	sehr gering	sehr garing	sehr gering	sehr gering	sehr gering	hoch
Elastizität des Überzugs In mm: Tiefungsprüfung n. DIN EN ISO	0'6	8,8	9,8	9,6	9,2	0,6	0'6	9,4
Wechanische Festigkeit des Derzugs	hooh	hoch	hoch	hoch	hach	hoch	hoch	hoch
Verklebbarkelt durch Schältest mit Epoxidharzkleber visuell:	40/60	40/60	20/20	20/20	40/60	40/60	50/50	40/60
Fehistellen nach dem Umformen	keine	keine	keine	keina	kelne	keine ·	keine	leichte Rísse
Fehlstellen beim Verpressen	keine	keine	keine	kelne	keine	keine	keine	leichtes Ablösen
Werkzeugverschleiß beim	sehr gering	sehr gering	guļug	gering	gering	gering	gering	hoch

Tabelle 3: Eigenschaften der		gsgemäl	ßen Übel	rzüge bei	i Variatio	n der Pa	rtikelgröf	sen auf E	Basis vor	bestim ו	erfindungsgemäßen Überzüge bei Variation der Partikelgrößen auf Basis von bestimmten Gemischen.	nlschen.
Elgenschaffen	B 49	B 50	VB 51	VB 52	B 53	B 54	VB 55	VB 56	B 57	B 58	VB 59	VB 60
Zusammensefzund		Gemisch nach B	nach B 1		9	emisch r	Gemisch nach B 13		9	emisch	Gemisch nach B 26	
Anteil el. leitfähiger Partikel in Gew%	57,50	57,50	57,50	57,50	56,50	56,50	56,50	56,50	55,00	55,00	55,00	55,00
dae el, leitfählge Partikel, µm	4	9	12	16	4	ð	12	16	4	9	12	16
d <sub>5n</sub> el, leilfähige Partikel, um	1,5	2	3	3,5	1,5	2	3	3,5	1,5	2	က	3,5
d <sub>10</sub> el. leiffählge Partikel, um	9'0	7,0	6'0	1,0	9,0	0,7	6'0	1,0	9'0	0,7	6,0	1,0
Anteil gleitfähige Partikel in Gew%	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
das gleitfähige Partikel, µm	20	20	20	20	8	20	. 02	20	20	20	20	20
d <sub>M</sub> gleitfählge Partikel, um	8	œ	80	8	80	8	&	8	æ	œ	80	8
Trockenfilmdicke in um	5	5	ည	5	9	2	5	5	5	ъ	t)	5
Elektrische Leitfähigkeit des Liberzuns	hoch	hoch	sehr	sehr hoch	hoch	hoch	sehr hoch	sehr	hoch	hoch	sehr	sehr hoch
Elastizität des Überzugs In mm: Tiefungsprüfung n. DIN EN ISO 1520	9,2	9,4	9'8	9'6	9,4	9'6	9'6	9'6	9,2	9'6	9'6	9'6
Mechanische Festigkeif des Überzugs	hoch	hoch	gering	gering	hoch	hoch	gering	gering	hoch	hoch	gening	gering

KhanmeldelOZ02031.doc





Chemetal! GmbH

38

60/40	starke Kratzer	starkes Abiö- sen	sehr hoch
60/40	lelchte Kratzer	starkes Ablö- sen	hoch
60/40	keine	keine	gering
50/60	keine	keine	gering
60/40	starke Kratzer	starkes Ablö- sen	sehir hoch
60/40	leichte Kratzer	le leichtes s Abiö-	hoch
50/50	keine	keine	garing
50/50	keine	keine	gering
70/30	starke Kratzer	leichtes Ablö- sen	sehr
60/40	lelchte Kratzer	leichtes Abiö- sen	hoch
60/40	keine	keine	gering
60/40	keine	kelne	gering
Verklebbarkeit durch Schältest mit Epoxidharzkleber visuell: Adhäslons- / Kohä-sionsbruch	Fehlstellen nach dem Umformen bel Blegung über eine Kante	Fehlstellen belm Verpressen	Werkzeugverschleiß beim

2



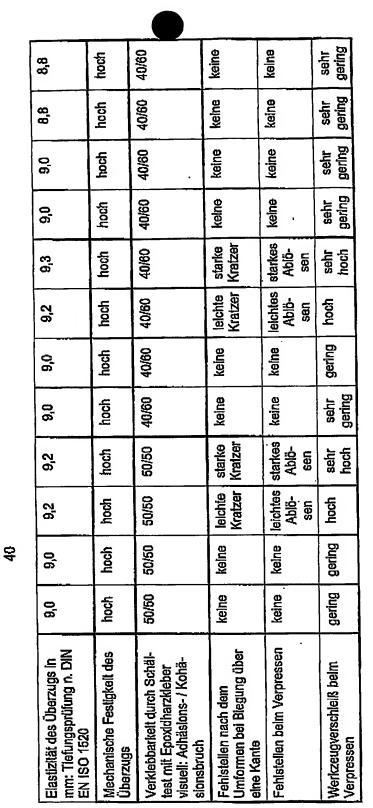


1	

Chemetall GmbH

Elgenschaften	B 61	B 62	VB 63	VB 64	B 65	B 66	VB 67	VB 68	B 69	B 70	B71	B 72
Zusammensetzung		Gemisch nach B 37	nach B 3			emisch r	Gemisch nach B 41		9	emisch r	Gemisch nach B 41	
Anteil el. leitfähiger Partikel in Gew%	28,00	28,00	28,00	28,00	45,00	45,00	45,00	45,00	45,00	45,00	45,00	45,00
d <sub>99</sub> el. leiffähige Partikel, µm	4	9	12	16	4	9	12	16	4	4	4	4
dso el. leitfählge Partikel, um	1,5	2	က	3,5	1,5	2	က	3,5	1,5	1,5	1,5	1,5
d <sub>10</sub> el. leitfähige Partikel, µm	9'0	2'0	6'0	1,0	9'0	2'0	6'0	1,0	9'0	9,0	9,0	9'0
Anteil gleitfähige Partikel in Gew%	,		•	•	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
d <sub>es</sub> gleiffähige Partikel, µm	20	20	20	20	20	20	23	20	20	15	20	15
d <sub>fn</sub> gleiffähige Partikel, µm	80	ဆ	œ	80	80	80	80	8	8	7	8	7
Anteil Zink-Partike in Gew%	28,00	28,00	28,00	28,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
das Zink-Partikei, um	9	10	10	10	10	5	9	10	10	10	ဖွ	9
d <sub>so</sub> Zink-Partikel, µm	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	2,5	2,5
Trockenfilmdicke in µm	ເວ	S	5	2	5	ည	5	5	5	to.	Ð.	5
Elektrische Leitfähigkeit des Überzugs	gering	gering	gering	gering	hoch	hoch	hoch	hoch	hoch	hach	hoch	hoch
•												





\*

Chemetall GmbH

Tabelle 4: Meßergebnisse an beschichteten Blechen je nach Substrat und Beschichtung. SPS = Schweißprimerschicht. DW = Durchgangswiderstand, DWs = Standardabwelchung der Durchgangswiderstands-Meßreihe. 4

B74 VB75 B76 B77 B78	B 76 B 77	8.77		B 78		B 79	8 80	B 81	B 82
Al Al Stahl Stahl S	Stahl Stahl	Stahl		,	Stahl	Stahl	Stahl	Stahl	St
1,2 1,2 1,45 0,75	1,45		0,75		0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
. ZE ZE			ZE		ZE	ZE	ZE	ZE	Œ
Komplex- Komplex- Komplex- Romplex- fluoride fluoride fluoride fluoride fluoride fluorid- P.	Komplex- Komplex- fluorid- P. fluorid- P.	Komplex- fluorid- P.			Komplex- fluorid- P.	Komplex- fluorid- P.	Komplex- fluorid- P.	Komplex- fluorid- P.	Komptex- fluorid- P.
einseitig einseitig zweiseitig zweiseitig	zweiseitig		zwelseitig		elnseltig	einseltig	einseitig	einseltlg	einseitig
5 5	ıc.		ည		£	9	5	5	ιο
50 Fe- 0 55 Fe- 55 Fe- Phosphid Phosphid	55 Fe- Phosphid		55 Fe- Phosphid		30 Fe- Phosphid	30 Fe- Phosphid	40 Fe- Phosphid	55 Fe- Phosphid	55 Fe₃O₄
5 Graphit 10 Graphit 1 Graphit 1 Graphit	1 Graphit	·	1 Graphit		1 Graphit, 25 Zink	1 Graphit, 30 Zink	1 Graphit, 15 Zink	2,5 MoS <sub>2</sub>	1 Graphit
2,5 Ca- 2,5 Ca- 5 Ca- 5 Ca- Silicat Silicat	5 Ca- Silicat		5 Ca- Silicat		3 Ca- Silicat	3 Ca- Silicat	5 Ca- Silicat	5 Ca- Silicat	5 Ca- Silicat
48,6	5,8	_	6,3		5,7	3,3	13,6	16,9	26
8,4 7,8 0,2 0,5	0,2		0,5		<b>6'0</b>	9'0	4,2	9,4	2,1
	99'0	-	0,73		98'0	1,02	0,92	62'0	98'0
88	3,60	_	3,96		4,64	5,52	5,05	4,14	4,26
5,65 5,49 5,32 7,14	5,32	•	. 7,14		6,87	7,66	7,26	00'9	6,46

K:\anme\de\OZ02031.doc

Ζ,



weniger gut gut	weniger befriedi- gut gend
gat	weniger w
gut bis sehr gut	sehr gut
gut bis sehr gut	gut bis sehr gut
weniger gut	gut bls sehr gut
weniger gut	gut bis sehr gut
n.b.	n.b.
n.b.	n.b.
n.b.	n.b.
Umformbarkeit	Schweißbarkeit

31. 002. 2003 7.11

5

10

15

20

25

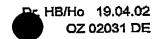
30

### Patentansprüche

- korrosionsbeständigen, eines polymeren, 1. Gemisch zum Aufbringen verschleißarm umformbaren und elektrisch leitfähigen Überzugs auf eine Unterlage, insbesondere auf eine metallische Unterlage wie z.B. ein Stahlblech, wobei die Unterlage gegebenenfalls z.B. mit mindestens einer Zinkschicht oder/und einer Zink-haltigen Legierungsschicht oder/und mit mindestens einer Vorbehandlungschicht vorbeschichtet sein kann, wobei das Gemisch neben mindestens einer Substanz A in Form von elektrisch leitfähigen harten Partikeln mindestens eine Substanz B in Form von sehr weichen oder weichen, anorganischen, gleitfähigen, elektrisch leitfähigen oder halbleitenden Partikeln oder/und mindestens eine Substanz C in Form von metallischen, weichen oder harten, elektrisch leitfähigen oder halbleitenden Partikeln oder/und Ruß sowie mindestens ein Bindemittel und jeweils sowie einen Vernetzer oder/und einen Photoinitiator mindestens gegebenenfalls auch jeweils mindestens eine nachvemetzende Verbindung, ein Additiv, ein Korrosionsschutzpigment D, einen nicht in Partikelform vorliegenden Korrosionsinhibitor, ein organisches Lösemittel oder/und Wasser enthält, wobei A, B und C wasserunlösliche oder schwer wasserlösliche Pigmente sind, dadurch gekennzeichnet, daß die Summe der Gewichtsanteile der anorganischen gleitfähigen Partikel B und der metallischen Partikel oder/und Ruß C 0,25 bis 99,5 % der Gewichtsanteile an wasserunlöslicher bzw. schwer wasserlöslicher Pigmentierung  $\Sigma$  (A + B + C) ausmacht und daß die Größe der elektrisch leitfähigen, harten Partikel A bezogen auf den Partikelgrößendurchgangswert des gemessen mit einem Mastersizer vom Typ S der Fa. Malvern Instruments weniger als 10 µm beträgt.
- 2. Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Summe der Gewichtsanteile der wasserunlöslichen bzw. schwer wasserlöslichen Pigmentierung  $\Sigma$  (A + B + C) zur Summe der gesamten Pigmentierung  $\Sigma$  (A + B + C + D) 30 bis 99 Gew.-% beträgt.

15

20



- 3. Gemisch nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung aus allen Arten von elektrisch leitfähigen, harten Partikeln A eine mittlere Partikelgröße  $d_{50}$  im Bereich von 0,1 bis 2,5  $\mu$ m aufweist, insbesondere im Bereich von 0,2 bis 2  $\mu$ m.
- Gemisch nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung aus allen Arten von elektrisch leitfähigen, harten Partikeln A eine steile Partikelgrößenverteilung aufweist, bei der der Durchgangswert d<sub>99</sub> zum Durchgangswert d<sub>10</sub> höchstens den Faktor 12 aufweist.
  - 5. Gemisch nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung aus allen Arten von gleitfähigen, sehr weichen oder weichen Partikeln B bei der Zugabe zu dem Gemisch einen Partikelgrößendurchgangswert d<sub>99</sub> im Bereich von 1 bis 30 μm aufweist.
    - 6. Gemisch nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung aus allen Arten von gleitfähigen, sehr weichen oder weichen Partikeln B bei der Zugabe zu dem Gemisch eine mittlere Partikelgröße d₅₀ im Bereich von 0,1 bis 20 μm aufweist.
    - 7. Gernisch nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Partikelgröße d<sub>50</sub> der gleitfähigen, sehr weichen oder weichen Partikel B bei der Zugabe zu dem Gemisch um den Faktor 1,5 bis 7 größer ist als die mittlere Partikelgröße d<sub>50</sub> der elektrisch leitfähigen, harten Partikel A.
    - 8. Gemisch nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung aus allen Arten von metallischen Partikeln oder/und Ruß C bei der Zugabe zu dem Gemisch einen Partikelgrößendurchgangswert d<sub>99</sub> im Bereich von 0,05 bis 20 μm aufweist.
- 9. Gemisch nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung aus allen Arten von metallischen Partikeln oder/und Ruß C bei der Zugabe zu dem Gemisch eine mittlere Partikelgröße d<sub>50</sub> im Bereich von 0,01 bis 10 µm aufweist.

20

25

30

- 10. Gemisch nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Partikelgröße d<sub>50</sub> der metallischen Partikel oder/und Ruß C bei der Zugabe zu dem Gemisch um den Faktor 0,1 bis 4 größer ist als die mittlere Partikelgröße d<sub>50</sub> der elektrisch leitfählgen, harten Partikel A.
- 11. Gemisch nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an elektrisch leitfähigen, harten Partikeln A im Gemisch 10 bis 80 Gew.-% und der Anteil an gleitfähigen, sehr welchen oder weichen Partikeln B im Gemisch 0,1 bis 16 Gew.-% jeweils bezogen auf das Gewicht des Feststoffs im Naßlack beträgt.
- 12. Gemisch nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an metallischen Partikeln oder/und Ruß C im Gemisch 0 bis 75 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des Feststoffs im Naßlack beträgt.
  - 13. Gemisch nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung aus allen Arten von Korrosionsschutzpartikeln D bei der Zugabe zu dem Gemisch eine mittlere Partikelgröße d<sub>50</sub> im Bereich von 0,01 bis 5 μm aufweist.
  - 14. Gemisch nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung aus allen Arten von Korrosionsschutzpartikeln D bei der Zugabe zu dem Gemisch der Partikelgrößendurchgangswert d<sub>99</sub> im Bereich von 0,03 bis 10 µm aufweist.
  - 15. Gemisch nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrisch leitfähigen, harten Partikel A Substanzen auf Basis von Verbindungen oder Gemischen von Verbindungen mit oder von Spinellen wie z.B. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> oder/und weiteren Substanzen auf Basis von Boriden, Carbiden, Oxiden, Phosphaten, Phosphiden, Silicaten, Siliciden bzw. elektrisch leitfähig beschichteten Partikeln oder/und deren Mischung bzw. deren gemeinsamer Verbindung, und daß gegebenenfalls weitere metallische Partikel oder/und Ruß C enthalten sind ausgewählt aus Aluminium, Eisen, Kobalt, Kupfer, Molybdän, Nickel, Niob, Silber, Tantal, Titan, Vanadium, Wolfram, Zink, Zinn, Aluminium-, Eisen-, Kobalt-, Kupfer-, Molybdän-, Nickel-,

10

15

20

25

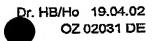
Niob-, Silber-, Tantal-, Titan-, Vanadium-, Wolfram-, Zink- oder/und Zinn-haltigen Legierungen.

- 16. Gemisch nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 30 Gew.-% der elektrisch leitfähigen, harten Partikel A Oxide oder/und Phosphide im wesentlichen auf Basis von Aluminium, Eisen, Kobalt, Kupfer, Mangan, Molybdän, Nickel, Niob, Tantal, Titan, Vanadium, Wolfram, Zink oder/und Zinn sind.
- 17. Gemisch nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die gleitfähigen, sehr weichen oder weichen Partikel B vorwiegend oder gänzlich aus Graphit, Sulfid, Selenid oder/und Tellurid bestehen, insbesondere aus Graphit, Antimon-haltigem Sulfid, Zinn-haltigem Sulfid, Molybdän-haltigem Sulfid oder/und Wolfram-haltigem Sulfid.
- 18. Gemisch nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es nicht mehr als 0,5 Gew.-% an Wachs oder/und an Substanzen mit wachsartigen Eigenschaften enthält, vorzugsweise nicht mehr als 0,2 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht des Naßlacks, besonders bevorzugt kein Wachs und keine Substanzen mit wachsartigen Eigenschaften.
- 19. Verfahren zum Herstellen eines Polymere und anorganische Partikel enthaltenden, korrosionsbeständigen, zähelastischen Überzugs auf einer Unterlage, dadurch gekennzeichnet, daß ein Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 18 auf eine gegebenenfalls vorbeschichtete Unterlage aufgebracht, gegebenenfalls getrocknet und zumindest teilweise vernetzt wird.
- 20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß die gleitfähigen sehr weichen oder weichen Partikel B wie z.B. Graphit vor der Zugabe zum Gemisch bzw. im Gemisch oder/und in einem Teil des Gemisches jeweils nicht oder nur schwach gemahlen werden.
- 21. Verfahren nach Anspruch 19 oder 20, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrisch leitfähigen, harten Partikel A für sich vermahlen werden.

15

20

25

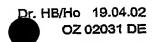


- 22. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß beim Mahlen der elektrisch leitfähigen, harten Partikel A vorwiegend das Überkom zerkleinert wird, so daß eine engere Partikelgrößenverteilung entsteht.
- 23. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß der Partikelgrößendurchgangswert d<sub>99</sub> der elektrisch leitfähigen, harten Partikel A nicht wesentlich größer, nicht größer oder nur ein wenig kleiner ist als die durchschnittliche Dicke des Überzuges.
  - 24. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß das auf die Unterlage aufgetragene Gemisch getrocknet, eingebrannt, radikalisch bestrahlt oder/und erhitzt wird, um einen gut vernetzten, korrosionsbeständigen, zähelastischen Überzug auszubilden.
  - 25. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß ein Überzug mit einer Dicke von weniger als 10 μm, insbesondere weniger als 8 μm, vorzugsweise weniger als 6 μm und besonders bevorzugt von weniger als 4 μm hergestellt wird, gemessen im trockenen Zustand mikroskopisch an einem Querschliff.
  - 26. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch frei oder im wesentlichen frei ist von organischen Schmiermitteln wie z.B. auf Basis von PTFE, Silicon oder Öl, anorganischen oder/und organischen Säuren oder/und Schwermetallen und anderen Kationen wie Arsen, Blei, Cadmium, Chrom, Kobalt, Kupfer oder/und Nickel.
  - 27. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß die Unterlage aus mindestens einem Metall oder/und mindestens einer Legierung besteht und ggf. vorbeschichtet ist, insbesondere aus einem Blech bestehend aus Aluminium, aus einer Aluminium-, Eisen- oder Magnesiumlegierung oder aus Stahl wie z.B. Automobilstählen.

J1. 40L. 2003 7.12

5

10



- 28. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 27, dadurch gekennzeichnet, daß das erfindungsgemäße Gemisch unmittelbar auf eine Vorbehandlungsbeschichtung aufgebracht wird.
- 29. Polymere und anorganische Partikel enthaltender, elektrisch leitfähiger Überzug hergestellt mit einem Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 18 oder/und hergestellt mit einem Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 28.
- 30. Verwendung des Überzugs nach Anspruch 29 als Schweißprimer, als Schutzbeschichtung beim Umformen oder/und Fügen, als Korrosionsschutz von Flächen bzw. im Kanten-, Naht- oder/und Schweißnahtbereich, als Schutz einer Hohlraumversiegelung oder/und einer Nahtabdichtung, anstelle insbesondere für den Fahrzeugbau oder Flugzeugbau.



15

20

#### Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung beschreibt ein Gemisch zum Aufbringen eines polymeren, korrosionsbeständigen, verschleißarm umformbaren und elektrisch leitfähigen Überzugs auf eine Unterlage, wobei das Gemisch neben mindestens einer Substanz A in Form von elektrisch leitfähigen harten Partikeln mindestens eine Substanz B in Form von sehr weichen oder weichen, anorganischen, gleitfähigen, elektrisch leitfähigen oder halbleitenden Partikeln oder/und mindestens eine Substanz C in Form von metallischen, weichen oder harten, elektrisch leitfähigen oder halbleitenden Partikeln oder/und Ruß sowie ggf. weitere Bestandteile wie z.B. ein Korrosionsschutzpigment D enthalten kann, wobei die Summe der Gewichtsanteile der anorganischen gleitfähigen Partikel B und der metallischen Partikel oder/und Ruß C 0,25 bis 99,5 % der Gewichtsanteile an wasserunlöslicher bzw. schwer wasserlöslicher Pigmentierung  $\Sigma$  (A + B + C) ausmacht und wobei die Größe der elektrisch leitfähigen, harten Partikel A bezogen auf den Partikelgrößendurchgangswert d $_{99}$  weniger als 10  $\mu$ m beträgt.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zum Herstellen eines Polymere und anorganische Partikel enthaltenden, korrosionsbeständigen, zähelastischen Überzugs auf einer Unterlage. Die Erfindung betrifft ferner einen Polymere und anorganische Partikel enthaltenden, elektrisch leitfähigen Überzug.

# This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

## IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

☐ OTHER:

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.